

18 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 101 31 297 A 1**

21 Aktenzeichen: 101 31 297.0
22 Anmeldetag: 29. 6. 2001
43 Offenlegungstag: 9. 1. 2003

51 Int. Cl.7:
C 07 B 41/00
C 07 B 43/04
C 07 C 45/28
C 07 C 47/22
C 07 C 57/04

DE 101 31 297 A 1

71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

72 Erfinder:
Proll, Theo, Dr., 67098 Bad Dürkheim, DE;
Machhammer, Otto, Dr., 68163 Mannheim, DE;
Schindler, Götz-Peter, Dr., 68219 Mannheim, DE;
Müller-Engel, Klaus Joachim, Dr., 76297 Stutensee,
DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- 64 Verfahren zur Herstellung von partiellen Oxidationsprodukten und/oder partiellen Ammoxidationsprodukten wenigstens eines olefinischen Kohlenwasserstoffs
- 57 Verfahren zur Herstellung von partiellen Oxidationsprodukten und/oder Ammoxidationsprodukten eines olefinischen Kohlenwasserstoffs A', wobei dieser im Normalbereich durch partielle Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung eines Kohlenwasserstoffs A erzeugt und bei partiellem oder vollständigem Nichtbetrieb der Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung aus einer anderen Quelle zugeführt wird.

DE 101 31 297 A 1

Beschreibung

[0001] Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von partiellen Oxidationsprodukten und/oder partiellen Ammoxidationsprodukten wenigstens eines olefinischen Kohlenwasserstoffs A', bei dem man

- A) in einer ersten Reaktionszone A wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A einer partiellen Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung unter Bildung eines Produktgemisches A, das eine nicht umgesetzte Menge des wenigstens einen Kohlenwasserstoff A und wenigstens einen durch die partielle Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung gebildeten olefinischen Kohlenwasserstoff A' enthält, unterwirft,
- B) aus dem Produktgemisch A von den darin enthaltenen, von dem wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A und dem wenigstens einen olefinischen Kohlenwasserstoff A' verschiedenen Bestandteilen gegebenenfalls in einer Abtrennzone eine Teil- oder die Gesamtmenge unter Erhalt eines Produktgemisches A' abtrennt und entweder das Produktgemisch A oder das Produktgemisch A' zur Beschickung einer Oxidations- und/oder Ammoxidationszone B verwendet und in der Oxidations- und/oder Ammoxidationszone B wenigstens den wenigstens einen olefinischen Kohlenwasserstoff A' einer partiellen Oxidation und/oder Ammoxidation unter Bildung eines Produktgemisches B, das als Zielprodukt wenigstens ein partielles Oxidations- und/oder Ammoxidationsprodukt B des wenigstens einen olefinischen Kohlenwasserstoff A' enthält, unterwirft,
- C) aus dem Produktgemisch B in einer Aufarbeitungszone C Zielprodukt abtrennt und von dem im Produktgemisch B enthaltenen, nicht umgesetzten wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A wenigstens eine Teilmenge als paraffinischen Rückführkohlenwasserstoff A in die Reaktionszone A zurückführt und
- D) von Zeit zu Zeit in einer Nichtbetriebsphase wenigstens eine Teilmenge der Reaktionszone A nicht zum Zweck der partiellen Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung das wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff betreibt.

[0002] Partielle Oxidationsprodukte olefinischer Kohlenwasserstoffe sind wichtige Zwischenprodukte, z. B. zur Herstellung von Polymerisaten.

[0003] Unter Oxidehydrierung wird in dieser Schrift eine Dehydrierung verstanden, die durch anwesenden Sauerstoff erzwungen und bei der intermediär kein Wasserstoff gebildet wird.

[0004] Unter einem paraffinischen Kohlenwasserstoff soll in dieser Schrift ein gesättigter Kohlenwasserstoff verstanden werden. Unter einem olefinischen Kohlenwasserstoff soll in dieser Schrift ein Kohlenwasserstoff verstanden werden, der wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung aufweist (Beispiele sind Propylen, iso-Buten, Butadien).

[0005] In der Regel enthalten die paraffinischen und die olefinischen Kohlenwasserstoffe in dieser Schrift nicht mehr als zehn Kohlenstoffatome. Bevorzugt weisen die paraffinischen und die olefinischen Kohlenwasserstoffe in dieser Schrift zwei, drei oder vier Kohlenstoffatome auf. Bevorzugte paraffinische Kohlenwasserstoffe dieser Schrift sind Ethan, Propan und Butane. Bevorzugte olefinische Kohlenwasserstoffe sind in dieser Schrift Propylen (Propen), Ethylen (Ethen) und Butene. Die bevorzugten partiellen Oxidations- und/oder Ammoxidationsprodukte olefinischer

Kohlenwasserstoffe sind in dieser Schrift, Acrolein, Acrylsäure, Ethylenoxid, Methacrolein, Methacrylsäure, Propylenoxid, Acrylnitril und Methacrylnitril.

[0006] Unter einer vollständigen Oxidation eines olefinischen Kohlenwasserstoffs wird in dieser Schrift verstanden, dass der im olefinischen Kohlenwasserstoff insgesamt enthaltene Kohlenstoff in Oxide des Kohlenstoffs (CO , CO_2) umgewandelt wird. Alle davon verschiedenen Umsetzungen eines olefinischen Kohlenwasserstoffs unter reaktiver Einwirkung von molekularem Sauerstoff werden in dieser Schrift mit dem Begriff Partialoxidation subsummiert. Die zusätzliche reaktive Einwirkung von Ammoniak kennzeichnet die Ammoxidation.

[0007] Es ist allgemein bekannt, dass durch partielle Oxidation und/oder Ammoxidation von olefinischen Kohlenwasserstoffen zahlreiche Grundchemikalien erzeugt werden können. Beispielhaft genannt seien die Umsetzung von Propylen zu Acrolein und/oder Acrylsäure (vgl. z. B. DE-A 23 51 151), die Umsetzung von Ethylen zu Ethylenoxid (vgl. z. B. DE-AS 12 54 137, DE-A 21 59 346, EP-A 372 972, Wo-89/0710), die Umsetzung von Butadien zu Maleinsäureanhydrid (vgl. z. B. DE-A 21 06 796 und DE-A 16 24 921), die Umsetzung von Butadien zu Vinyloxiran (vgl. z. B. US-A 5 312 931), die Umsetzung von Propylen zu Acrylnitril (vgl. z. B. DE-A 23 51 151), die Umsetzung von iso-Buten zu Methacrolein (vgl. z. B. DE-A 101 01 695), die Umsetzung von iso-Buten zu Methacrylnitril (vgl. z. B. US-A 3 882 159) und die Umsetzung von Propylen zu Propylenoxid (vgl. z. B. EP-A 372 972).

[0008] In der Regel handelt es sich bei den Herstellverfahren um heterogen katalysierte Gasphasenoxidationen und/oder -ammoxidationen. Die Ammoxidation unterscheidet sich dabei von der Oxidation üblicherweise durch ein Beisein von Ammoniak. Bei geschickter Wahl des Ammoniakgehaltes können die Gasphasenoxidation und die Ammoxidation eines olefinischen Kohlenwasserstoffs auch gleichzeitig in einem Gasgemisch durchgeführt werden. Als Oxidationsmittel wird normalerweise molekularer Sauerstoff verwendet, der zum Beispiel in reiner Form oder im Gemisch mit sich bezüglich der Partialoxidation im wesentlichen inert verhaltenden Gasen (z. B. Luft) dem Reaktionsgasausgangsgemisch zugesetzt werden kann. Als Katalysatoren werden in der Regel Multimetalloxide eingesetzt und häufig sind im Reaktionsgasausgangsgemisch die Reaktanten molekularer Sauerstoff und olefinischer Kohlenwasserstoff durch ein Inertgas (z. B. N_2 , H_2O , CO , CO_2 , He und/oder Ar etc.) verdünnt.

[0009] Es sind aber auch Verfahren der Flüssigphasenpartialoxidation und/oder -ammoxidation von olefinischen Kohlenwasserstoffen bekannt.

[0010] Als olefinischer Ausgangskohlenwasserstoff wird für die im Stand der Technik gewürdigten Partialoxidationen und/oder -ammoxidationen üblicherweise ein sogenannter roher olefinischer Kohlenwasserstoff verwendet, der normalerweise neben Nebenkomponenten zu wenigstens 90% seines Gewichtes an olefinischem Kohlenwasserstoff enthält. Häufig beträgt der Gehalt an olefinischem Kohlenwasserstoff sogar wenigstens 95% seines Gewichtes oder wenigstens 99% seines Gewichtes.

[0011] Die Gewinnung solcher vergleichsweise reiner roher olefinischer Kohlenwasserstoffe ist relativ aufwendig und kostspielig. Sie geht meist von paraffinischen Kohlenwasserstoffen aus und beinhaltet normalerweise wenigstens eine Reinigungsstufe in welcher nicht umgesetzter paraffinischer Kohlenwasserstoff von gebildetem olefinischem Kohlenstoff mittels physikalischer Verfahren abgetrennt wird (vgl. z. B. DE-A 35 21 458). Diese Abtrennung ist in aller Regel investitionsintensiv und in Folge der Ähnlichkeit von

olefinischen und paraffinischen Kohlenwasserstoffen sehr energieintensiv. Sie wird daher üblicherweise nur im Verbund mit Raffineriecrackern und Steamcrackern angewendet und rechnet sich nur deshalb, weil die überwiegende Menge der so gewonnenen rohen olefinischen Kohlenwasserstoffe für nachfolgende Polymerisationen einerseits in großen Mengen benötigt wird und dabei andererseits eine hohe Wertschöpfung erfährt.

[0012] Der von diesen rohen olefinischen Kohlenwasserstoffen in Partialoxidationen und/oder -ammoxidationen fließende Anteil ist von eher untergeordneter Bedeutung und läuft als eher untergeordneter Nebenbedarfsstrom quasi neben her. Dies hat zur Konsequenz, daß solchermassen erzeugter roher olefinischer Kohlenwasserstoff auch für Partialoxidationen und/oder -ammoxidationen noch einen akzeptablen Rohstoffpreis aufweist.

[0013] Dieser Rohstoffpreis ließe sich nun aber signifikant dadurch senken, daß auf die beschriebene Trennung von paraffinischem Kohlenwasserstoff und gebildetem olefinischem Kohlenwasserstoff verzichtet und der dabei anfallende rohe olefinische Kohlenwasserstoff als solcher für die nachfolgende Partialoxidation und/oder -ammoxidation des olefinischen Kohlenwasserstoffs verwendet wird. Dies ist prinzipiell möglich, weil sich paraffinische Kohlenwasserstoffe im Bezug auf, insbesondere in der Gasphase heterogen katalysierte, Partialoxidationen und/oder -ammoxidationen von olefinischen Kohlenwasserstoffen im Regelfall im wesentlichen inert verhalten. D. h., sie wirken überwiegend wie ein inerte Verdünnungsmittel, der den Oxidations- und/oder -ammoxidationsprozeß im wesentlichen unverändert durchläuft. Eine solche Verfahrensweise kann aber nur dann wirtschaftlich sein, wenn der die Partialoxidation und/oder -ammoxidation des olefinischen Kohlenwasserstoffs verlassende paraffinische Kohlenwasserstoff vom Zielprodukt abgetrennt und anschließend einer anderen Weiterverwendung zugeführt wird, wie es z. B. die EP-A 731 080 vorschlägt. Eine Rückführung in den Cracker wäre dagegen nur wenig sinnvoll, würden die den paraffinischen Kohlenwasserstoff begleitenden NebenkompONENTEN den Crackerbetrieb im Normalfall doch empfindlich stören.

[0014] Als Problemlösung wurde deshalb auch schon vorgeschlagen, den für die partielle Oxidation und/oder Ammoxidation benötigten olefinischen Kohlenwasserstoff durch eine partielle Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung eines paraffinischen Kohlenwasserstoffs zu erzeugen, aus dem Produktgemisch gegebenenfalls eine Teil- oder die Gesamtmenge der vom enthaltenen olefinischen Kohlenwasserstoff und dem noch verbliebenen paraffinischen Kohlenwasserstoff verschiedenen Bestandteile abzutrennen und es dann, den olefinischen Kohlenwasserstoff in Begleitung des verbliebenen paraffinischen Kohlenwasserstoffs aufweisend, zur Beschickung einer partiellen Oxidation und/oder Ammoxidation des olefinischen Kohlenwasserstoffs zu verwenden. Aus dem Produktgemisch der partiellen Oxidation und/oder Ammoxidation wird dann Zielprodukt abgetrennt und danach der in diesem Produktgemisch enthaltene paraffinische Kohlenwasserstoff als paraffinischer Rückführkohlenwasserstoff wenigstens teilweise in die Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung rückgeführt.

[0015] Nachteilig an einer solchen Verfahrensweise ist jedoch, daß eine Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung paraffinischer Kohlenwasserstoffe im Regelfall immer mit einer Abscheidung von Kohlenstoffablagerungen einhergeht, die von Zeit zu Zeit entfernt werden müssen. Um in solchen Nichtbetriebsphasen zu verhindern, daß auch die partielle Oxidation und/oder Ammoxidation unterbrochen werden muß, wird die Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung üblicherweise mit wenigstens zwei Dehydrier- und/

oder Oxidehydrierreaktoren (die gemeinsam eine Dehydrier- und/oder Oxidehydrierzone bilden) durchgeführt, deren Nichtbetriebsphasen zeitlich phasenverschoben durchgeführt werden.

[0016] Nachteilig an einer solchen Gestaltungsvariante ist jedoch, daß sie des Investments in wenigstens zwei Dehydrier- und/oder Oxidehydrierreaktoren bedarf, wodurch die Gesamtwirtschaftlichkeit in Frage gestellt wird.

[0017] An vielen Standorten werden nun aber bereits partielle Oxidationen und/oder Ammoxidationen von olefinischen Kohlenwasserstoffen betrieben, wobei der olefinische Kohlenwasserstoff aus einer anderen, im Regelfall noch weitere Kunden beliefernde, Quelle stammt.

[0018] In der PCT/EP/01/06528 wird insbesondere für eine solche Konstellation vorgeschlagen, als Quelle des benötigten olefinischen Kohlenwasserstoffs für den Normalbetrieb der partiellen Oxidation und/oder Ammoxidation des olefinischen Kohlenwasserstoffs eine Dehydrier- und/oder Oxidehydrierzone wie oben stehend beschrieben zu implementieren und während der Nichtbetriebsphase wenigstens eines Teils dieser Zone den Produktionsausfall an olefinischem Kohlenwasserstoff aus der herkömmlichen Quelle zu decken. Durch eine solche Verfahrensweise ließe sich der Reaktorbedarf für die Dehydrier- und/oder Oxidehydrierzone minimieren. Nachteilig an einer solchen Verfahrensweise ist jedoch, daß ein aus den herkömmlichen Quellen stammender olefinischer Kohlenwasserstoff im Regelfall einen wesentlich kleineren Anteil an paraffinischem Kohlenwasserstoff aufweist als ein aus der obenstehend beschriebenen Dehydrier- und/oder Oxidehydrierzone stammender olefinischer Kohlenwasserstoff.

[0019] Als Konsequenz daraus würde die Anlage zur partiellen Oxidation und/oder Ammoxidation (einschließlich der Anlage zur Aufarbeitung ihres Produktgemisches) während der Nichtbetriebsphase wenigstens eines Teils der Dehydrier- und/oder Oxidehydrierzone ihren normalen stationären Betriebspunkt stets in weitgehendem Umfang verlassen müssen, was einen Regelmehraufwand bedingt.

[0020] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, eine Verfahrensweise zur Verfügung zu stellen, die den genannten Nachteil nicht mehr oder nur noch in einem geringeren Umfang aufweist. Erfindungsgemäß wurde nun gefunden, daß dies zum Beispiel dadurch möglich ist, daß ab Beginn der Nichtbetriebsphase wenigstens eines Teils der Dehydrier- und/oder Oxidehydrierzone der für diesen Teil vorgesehene paraffinische Rückführkohlenwasserstoff wenigstens teilweise nicht über die Dehydrier- und/oder Oxidehydrierzone in die Oxidations- und/oder Ammoxidationszone rückgeführt und nachfolgend innerhalb der Nichtbetriebsphase so immer wieder in diesem kleinen Rückführkreis gefahren wird. Selbstverständlich könnte man ab Beginn der Nichtbetriebsphase auch einen Teil des für den nicht betriebenen Teil der Dehydrier- und/oder Oxidehydrierzone vorgesehenen paraffinischen Rückführkohlenwasserstoff zunächst durch einen Auslaß abführen und der Oxidations- und/oder Ammoxidationszone dafür eine entsprechende Frischmenge an paraffinischem Kohlenwasserstoff zuführen, die nachfolgend wenigstens teilweise im kleinen Kreis geführt wird.

[0021] Als erfindungsgemäße Lösung der gestellten Aufgabe wird somit ein Verfahren zur Herstellung von partiellen Oxidationsprodukten und/oder partiellen Ammoxidationsprodukten wenigstens eines olefinischen Kohlenwasserstoffs A', bei dem man

A) in einer ersten Reaktionszone A wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A einer partiellen Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung unter Bil-

5 dung eines Produktgemisches A, das eine nicht umgesetzte Menge des wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A und wenigstens einen durch die partielle Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung gebildeten olefinischen Kohlenwasserstoff A' enthält, unterwirft,

B) aus dem Produktgemisch A von den darin enthaltenen, von dem wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A und dem wenigstens einen olefinischen Kohlenwasserstoff A' verschiedenen Bestandteilen gegebenenfalls eine in einer (ersten) Abtrennzone (Abtrennvorrichtung) eine Teil- oder die Gesamtmenge unter Erhalt eines Produktgemisches A' abtrennt und entweder das Produktgemisch A oder das Produktgemisch A' zur Beschickung einer Oxidations- und/oder Ammoxidationszone B verwendet und in der Oxidations- und/oder Ammoxidationszone B wenigstens den wenigstens einen olefinischen Kohlenwasserstoff A' einer partiellen Oxidation- und/oder Ammoxidation unter Bildung eines Produktgemisches B, das als Zielprodukt wenigstens ein partielles Oxidations- und/oder Ammoxidationsprodukt B des wenigstens einen olefinischen Kohlenwasserstoff A' enthält, unterwirft,

C) aus dem Produktgemisch B in einer Aufarbeitungszone C Zielprodukt abtrennt und von dem im Produktgemisch B enthaltenen, nicht umgesetzten wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A wenigstens eine Teilmenge als Rückführkohlenwasserstoff A (als Bestandteil eines Rückführstromes) in die Reaktionszone A zurückführt und

D) von Zeit zu Zeit in einer Nichtbetriebsphase wenigstens eine Teilmenge der Reaktionszone A nicht zum Zweck der partiellen Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung des wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A betreibt,

zur Verfügung gestellt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man während der Nichtbetriebsphase der wenigstens einen Teilmenge der Reaktionszone A die Oxidations- und/oder Ammoxidationszone B weiter betreibt und dabei den mit der Nichtbetriebsphase verbundenen Produktionsausfall an dem wenigstens einen olefinischen Kohlenwasserstoff A' dadurch wenigstens teilweise kompensiert, dass man der Oxidations- und/oder Ammoxidationszone B wenigstens einen aus einer anderen Quelle als der Reaktionszone A stammenden olefinischen Kohlenwasserstoff A' und gegebenenfalls einen oder mehrere aus einer anderen Quelle als der Reaktionszone A (bevorzugt ist eine Herstellung ohne eine solche Neuzuführung an paraffinischem Kohlenwasserstoff A) stammenden paraffinischen Kohlenwasserstoff A zuführt und von dem dann im Produktgemisch B der Oxidations- und/oder Ammoxidationszone B befindlichen wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A wenigstens eine Teilmenge als paraffinischen Rückführkohlenwasserstoff A (als Bestandteil des Rückführstromes) nicht über die Reaktionszone A (d. h., unter Ausschluss der Reaktionszone A) in die Oxidations- und/oder Ammoxidationszone B rückführt. D. h., die letztgenannte Rückführung wird erfindungsgemäß so durchgeführt, daß auf dem Rückführweg keine Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung durchlaufen wird.

[0022] Wird zwischen der Reaktionszone A und der Reaktionszone B aus dem Produktgemisch A von den darin enthaltenen, von dem wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A und dem wenigstens einen olefinischen Kohlenwasserstoff A' verschiedenen Bestandteilen in einer Abtrennvorrichtung (Abtrennzone) eine Teil- oder die Gesamtmenge abgetrennt, erfolgt beim erfindungsgemäßen Verfahren die Zufuhr das aus einer anderen Quelle als der Reak-

onszone A stammenden wenigstens einen olefinischen Kohlenwasserstoff A' bevorzugt so, daß dieser die Abtrennvorrichtung (Abtrennzone) durchläuft.

[0023] Außerdem ist es in diesem Fall bevorzugt, die Teilmenge des paraffinischen Rückführkohlenwasserstoff A, die nicht über die Reaktionszone A in die Reaktionszone B (als Bestandteil des Rückführstromes) rückgeführt wird, so in die Reaktionszone B rückzuführen, daß sie die vorgenannte Abtrennvorrichtung (Abtrennzone) durchläuft.

[0024] Erfindungsgemäß kann die Reaktionszone A zwei, drei, vier oder mehr Einzelreaktoren für die partielle Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung umfassen.

[0025] Erfindungsgemäß bevorzugt umfaßt die Reaktionszone A nur einen Reaktor für die partielle Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung.

[0026] Ferner wird das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt so durchgeführt, daß ab Beginn der Nichtbetriebsphase der wenigstens einen Teilmenge der Reaktionszone A der für diese Teilmenge vorgesehene Anteil des wenigstens einen paraffinischen Rückführkohlenwasserstoff A wenigstens zur Hälfte, besser zu wenigstens 75% und ganz besonders bevorzugt vollständig der Oxidations- und/oder Ammoxidationszone B nicht mehr über die Reaktionszone A rückgeführt wird. Da dieser Anteil des wenigstens einen paraffinischen Rückführkohlenwasserstoff A sich bezüglich der partiellen Oxidation und/oder Ammoxidation des wenigstens einen olefinischen Kohlenwasserstoff A' im wesentlichen inert verhält, bleibt er während der partiellen Oxidation und/oder Ammoxidation im wesentlichen unverändert erhalten und kann daher so lange in diesem kleinen Kreis (der große Kreis führt über die Reaktionszone A) gefahren werden, bis die Nichtbetriebsphase der wenigstens einen Teilmenge der Reaktionszone A beendet ist. Auf diese Weise ist es möglich, den Betriebszustand der partiellen Oxidation und/oder Ammoxidation einschließlich der erforderlichen Aufarbeitung zur Abtrennung des wenigstens einen Zielproduktes während der Nichtbetriebsphase der wenigstens einen Teilmenge der Reaktionszone A weitgehend oder vollständig unverändert aufrechtzuerhalten.

[0027] Erfindungsgemäß wird man also aus dem Produktgemisch B in einer Aufarbeitungszone C unter Erhalt eines Restproduktes B Zielprodukt abtrennen (in der Regel wird man die Gesamtmenge an Zielprodukt abtrennen). Aus dem Restproduktgemisch B kann man dann gegebenenfalls in einer (weiteren, einer zweiten) Abtrennzone (Abtrennstufe) im Restprodukt B enthaltene, vom wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A verschiedene, NebenkompONENTEN unter Erhalt eines den wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A enthaltenden Restproduktes B teilweise oder vollständig abtrennen und so im Normalbetrieb (d. h., in Abwesenheit einer Nichtbetriebsphase) entweder das Restproduktgemisch B als solches oder das Restproduktgemisch B' als wenigstens einen paraffinischen Rückführkohlenwasserstoff A enthaltenden Rückführstrom in die Reaktionszone A zurückführen (erfindungsgemäß bevorzugt wird nur die erste oder die zweite Abtrennzone angewandt; bevorzugt wird nur die erste Abtrennzone angewandt). Während der Nichtbetriebsphase wird man demgegenüber dann erfindungsgemäß entweder das Restproduktgemisch B oder das Restproduktgemisch B' als wenigstens einen paraffinischen Rückführkohlenwasserstoff A enthaltenden Rückführstrom wenigstens teilweise (bevorzugt vollständig) unter Ausschluß (unter Umgehung) der Reaktionszone A in die Oxidations- und/oder Ammoxidationszone B rückführen. Vorzugsweise führt diese Rückführung über die erste Abtrennzone, falls eine solche angewandt wird.

[0028] D. h., umfaßt die Reaktionszone A für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens lediglich einen

Reaktor A für die partielle Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung, wird man das erfindungsgemäße Verfahren in zweckmäßiger Weise wie folgt durchführen:

[0029] Im Reaktor A wird man wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A einer partiellen Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung unterwerfen, wobei ein Produktgemisch A erhalten wird, das eine nicht umgesetzte Menge des wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A und wenigstens einen durch die partielle Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung gebildeten olefinischen Kohlenwasserstoff A' enthält.

[0030] Aus dem Produktgemisch A wird man dann von den darin enthaltenen, von dem wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A und dem wenigstens einen olefinischen Kohlenwasserstoff A' verschiedenen Bestandteilen gegebenenfalls in einer (ersten) Abtrennvorrichtung (Abtrennzone) eine Teil- oder die Gesamtmenge unter Erhalt eines Produktgemisches A' abtrennen und dann entweder das Produktgemisch A oder das Produktgemisch A' zur Beschickung einer Oxidations- und/oder Ammoxidationszone B verwenden.

[0031] Im Regelfall (und dies gilt ganz allgemein für die erfindungsgemäße Verfahrensweise) wird das Beschickungsgemisch A" der Oxidations- und/oder Ammoxidationszone B nicht nur das Produktgemisch A bzw. A' umfassen. Vielmehr wird man dem Produktgemisch A bzw. A' zur Erzeugung des Beschickungsgemisches A" im Normalfall zusätzliche Bestandteile wie z. B. Oxidationsmittel, Ammoniak, inerte Verdünnungsmittel etc. zuführen. Selbstverständlich können dem Beschickungsgemisch A" zusätzliche olefinische und/oder paraffinische Kohlenwasserstoffe A' bzw. A aus von der Reaktionszone A verschiedenen Quellen zugeführt werden, um eine besonders bevorzugte Zusammensetzung des Beschickungsgemisches A" zu erzeugen.

[0032] In der Oxidations- und/oder Ammoxidationszone B (Reaktionszone B) wird dann der im Beschickungsgemisch A" befindliche wenigstens eine olefinische Kohlenwasserstoff A' unter Erhalt eines Produktgemisches B partiell oxidiert und/oder ammoxidiert. Das Produktgemisch B enthält als wenigstens ein Zielprodukt wenigstens ein partielles Oxidations- und/oder Ammoxidationsprodukt B des wenigstens einen olefinischen Kohlenwasserstoff A' und von dem nicht umgesetzten wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A.

[0033] In einer Aufarbeitungszone C wird man dann aus dem Produktgemisch B Zielprodukt abtrennen und anschließend wenigstens eine Teilmenge (bevorzugt wenigstens die Hälfte, besser wenigstens 75% und ganz besonders bevorzugt die Gesamtmenge) des nicht umgesetzten, im Produktgemisch B enthaltenen, wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A (Rückführkohlenwasserstoff A) als Bestandteil eines Rückführstromes R in den Reaktor A zurückführen.

[0034] Selbstverständlich kann der Rückführstrom R neben dem wenigstens einen paraffinischen Rückführkohlenwasserstoff A noch andere Bestandteile enthalten. Als diese anderen Bestandteile (Nebenkomponenten) kommen beispielsweise Nebenprodukte aus der partiellen Oxidehydrierung und/oder Dehydrierung, Nebenprodukte aus der partiellen Oxidation und/oder Ammoxidation, nicht vollständig verbrauchtes Oxidationsmittel, gegebenenfalls nicht vollständig abgetrenntes Zielprodukt sowie eventuell nicht umgesetzte Anteile des wenigstens einen olefinischen Kohlenwasserstoff A' sowie Verunreinigungen der eingesetzten Rohstoffe in Betracht.

[0035] Selbstverständlich können diese Nebenkomponenten bei Bedarf aus dem Rückführstrom R vor dessen Rückführung in den Reaktor A auch teilweise oder im wesentli-

chen vollständig abgetrennt (in einer zweiten Abtrennzone) werden. Dann wird man den Rückführstrom R durch frischen wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A und gegebenenfalls weitere für die Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung benötigte Bestandteile ergänzen und den Produktionskreis von neuem durchlaufen.

[0036] Wenn nun ab irgendeinem Zeitpunkt der Reaktor A für eine gewisse Zeitspanne nicht mehr zum Zweck der Dehydrierung betrieben wird, würde man ab diesem Zeitpunkt und für diese Zeitspanne erfindungsgemäß den paraffinischen Rückführkohlenwasserstoff A als Bestandteil des Rückführstromes R nicht mehr in die Reaktionszone A sondern wenigstens teilweise, bevorzugt wenigstens zur Hälfte, besser zu wenigstens 75% und besonders bevorzugt vollständig auf einem nicht über die Reaktionszone A (auf einem nicht über eine Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung) führenden Weg in die Oxidations- und/oder Ammoxidationszone B (als Bestandteil dessen Beschickungsgemisches A") rückführen. Beispielsweise kann die Rückführung des paraffinischen Rückführkohlenwasserstoff A (als Bestandteil des Rückführstromes R) dann im wesentlichen unmittelbar in die Oxidations- und/oder Ammoxidationszone B (Reaktionszone B) hinein (in das Beschickungsgemisch A" hinein) erfolgen.

[0037] Wird zu Zeiten, in denen der Reaktor A zum Zweck der Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung betrieben wird, aus dem Produktgemisch A in einer (ersten) Abtrennvorrichtung (Abtrennzone) wenigstens ein Teil der von dem wenigstens einen olefinischen Kohlenwasserstoff A' und dem verbliebenen wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A verschiedenen Bestandteile abgetrennt, bevor es als Produktgemisch A' zur Beschickung der Reaktionszone B verwendet wird, wird in der Zeitspanne, in der der Reaktor A nicht zum Zweck der Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung betrieben wird, die Teilmenge des Rückführkohlenwasserstoff A (des Rückführstromes R), die nicht über den Reaktor A in die Reaktionszone B rückgeführt wird, vorteilhaft so in die Reaktionszone B rückgeführt, daß sie die (erste) Abtrennvorrichtung (Abtrennzone) durchläuft.

[0038] Den für das Beschickungsgasgemisch A" benötigten wenigstens einen olefinischen Kohlenwasserstoff A' würde man in der genannten Zeitspanne wenigstens teilweise, bevorzugt wenigstens zur Hälfte, besser zu wenigstens 75% und besonders bevorzugt vollständig aus einer anderen Quelle als dem Reaktor A beziehen und der Reaktionszone B zuführen.

[0039] Im vorgenannten Fall ist es dabei erfindungsgemäß bevorzugt, die Zufuhr des aus einer anderen Quelle als dem Reaktor A stammenden wenigstens einen olefinischen Kohlenwasserstoff A' so vorzunehmen, daß dieser ebenfalls die (erste) Abtrennvorrichtung durchläuft.

[0040] Handelt es sich bei dem wenigsten einen olefinischen Kohlenwasserstoff A' um Propylen und bei dem wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff um Propan, steht als eine andere solche Quelle beispielsweise käuflich erwerbliches Cracker-Propylen der nachfolgenden Reinheitsgrade zur Verfügung:

- a) Polymer grade Propylen:
- ≥ 99,6 Gew.-% Propen,
- ≤ 0,4 Gew.-% Propan,
- ≤ 300 Gew.ppm Ethan und/oder Methan,
- ≤ 5 Gew.ppm C₄-Kohlenwasserstoffe,
- ≤ 1 Gew.ppm Acetylen,
- ≤ 7 Gew.ppm Ethylen,
- ≤ 5 Gew.ppm Wasser,
- ≤ 2 Gew.ppm O₂,

- ≤ 2 Gew.ppm Schwefel enthaltende Verbindungen (berechnet als Schwefel),
- ≤ 1 Gew.ppm Chlor enthaltende Verbindungen (berechnet als Chlor),
- ≤ 5 Gew.ppm CO₂,
- ≤ 5 Gew.ppm CO,
- ≤ 10 Gew.ppm Cyclopropan,
- ≤ 5 Gew.ppm Propadien und/oder Propin,
- ≤ 10 Gew.ppm C₂₋₅-Kohlenwasserstoff und
- ≤ 10 Gew.ppm Carbonylgruppen enthaltende Verbindungen (berechnet als Ni(CO)₄);
- b) Chemical grade Propylen:
- ≥ 94 Gew.-% Propen,
- ≤ 6 Gew.-% Propan,
- ≤ 0,2 Gew.-% Methan und/oder Ethan,
- ≤ 5 Gew.ppm Ethylen,
- ≤ 1 Gew.ppm Acetylen,
- ≤ 20 Gew.ppm Propadien und/oder Propin,
- ≤ 100 Gew.ppm Cyclopropan,
- ≤ 50 Gew.ppm Buten,
- ≤ 50 Gew.ppm Butadien,
- ≤ 200 Gew.ppm C₄-Kohlenwasserstoffe,
- ≤ 10 Gew.ppm C₂₋₅-Kohlenwasserstoffe,
- ≤ 2 Gew.ppm Schwefel enthaltende Verbindungen (berechnet als Schwefel),
- ≤ 0,1 Gew.ppm Sulfide (berechnet als H₂S),
- ≤ 1 Gew.ppm Chlor enthaltende Verbindungen (berechnet als Chlor),
- ≤ 1 Gew.ppm Chloride (berechnet als Cl[⊖]) und
- ≤ 30 Gew.ppm Wasser.

[0041] Auf die beschriebene Art und Weise kann so auch während einer Unterbrechung der Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung im Reaktor A ohne allzu großen investiven Aufwand die Zusammensetzung des Beschickungsgemisches A" und damit der Betriebszustand der Oxidations- und/oder Ammonoxidationszone B sowie der Aufarbeitungszone C weitestgehend unverändert gehalten werden.

[0042] Bevorzugt handelt es sich beim erfindungsgemäßen Verfahren bei dem wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A um Ethan, Propan, n-Butan und/oder iso-Butan. An seine Reinheit werden keine besonderen Anforderungen gestellt.

[0043] Die partielle Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung des wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A kann in dem Fachmann an sich bekannter Weise durchgeführt werden, wie es für den Fall des Propans beispielsweise in der DE-A 198 37 517, der DE-A 198 37 519, der DE-A 198 37 520, der EP-A 117 146, der DE-A 33 13 573, der US-A 3,161,670, der DE-A 100 28 582, der PCT/EP/01/06708, der EP-A 328 280, der EP-A 193 310, der EP-A 372 972 und in der US-A 4,849,538 beschrieben ist. Sie kann als homogene und/oder heterogen katalysierte Oxidehydrierung oder als heterogen katalysierte Dehydrierung ausgeführt sein. Üblicherweise wird sie bei erhöhten Temperaturen in der Gasphase durchgeführt. In entsprechender Weise kann die partielle Oxidation und/oder Ammonoxidation des wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A in dem Fachmann an sich bekannter Weise durchgeführt werden.

[0044] Üblicherweise wird sie ebenfalls in der Gasphase als heterogen katalysierte partielle Oxidation und/oder Ammonoxidation durchgeführt, wobei als Katalysatoren feste Multimetalloxide verwendet werden. Konkrete Ausgestaltungen finden sich ebenfalls im vorstehend bezüglich der Ausführung der partiellen Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung herangezogenen Stand der Technik.

[0045] Als Zielprodukte sind für die erfindungsgemäße

Verfahrensweise vor allem Acrolein, Acrylsäure, Methacrolein, Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinyloxiran, Propylenoxid und Ethylenoxid von Interesse.

5 [0046] Ihre Abtrennung aus dem Produktgemisch B kann in der Aufarbeitungszone C ebenfalls in dem Fachmann an sich bekannter Weise erfolgen. Nähere Ausführungen diesbezüglich finden sich ebenfalls im vorstehend bezüglich der Ausführung der partiellen Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung herangezogenen Stand der Technik.

10 [0047] Zweckmäßigerweise wird beim erfindungsgemäßen Verfahren in der Reaktionszone A im wesentlichen jeweils nur ein paraffinischer Kohlenwasserstoff A dehydriert und/oder oxidehydriert. Dies ist insbesondere dann möglich, wenn dafür ein roher paraffinischer Kohlenwasserstoff A

15 eingesetzt wird, der im wesentlichen keine anderen paraffinischen Kohlenwasserstoffe enthält.

[0048] Einige besondere Ausgestaltungsmöglichkeiten des erfindungsgemäßen Verfahrens seien nachfolgend am Beispiel einer erfindungsgemäßen Herstellung von Acrolein und/oder Acrylsäure ausgehend von Propan erläutert. Sie sind in analoger Weise auf die anderen in dieser Schrift genannten erfindungsgemäßen Verfahren übertragbar und anwendbar.

20 [0049] Im Fall einer Oxidehydrierung des Propan kann diese als homogene und/oder heterogen katalysierte Oxidehydrierung von Propan zu Propen mit molekularem Sauerstoff in der Gasphase durchgeführt werden. Als Quelle des molekularen Sauerstoff kann dabei Luft, reiner molekularer Sauerstoff oder an molekularem Sauerstoff angereicherte

30 Luft eingesetzt werden.

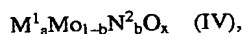
[0050] Gestaltet man die Reaktionszone A als eine homogene Oxidehydrierung, so läßt sich diese prinzipiell so durchführen, wie es z. B. in den Schriften US-A 3,798,283, CN-A 1 105 352, Applied Catalysis, 70(2) 1991, S. 175-187, Catalysis Today 13, 1992, S. 673-678 und in der Anmeldung DE-A 196 22 331 beschrieben ist. Eine zweckmäßige Sauerstoffquelle ist Luft. Die Temperatur der homogenen Oxidehydrierung wird zweckmäßigerweise im Bereich von 300 bis 700°C, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 600°C, besonders bevorzugt im Bereich von 400 bis 500°C liegend gewählt. Der Arbeitsdruck kann 0,5 bis 100 bar, insbesondere 1 bis 10 bar betragen. Die Verweilzeit liegt üblicherweise bei 0,1 beziehungsweise 0,5 bis 20 Sekunden, vorzugsweise bei 0,1 beziehungsweise 0,5 bis 5 Sekunden.

45 [0051] Als Reaktor kann zum Beispiel ein Rohrfen oder ein Rohrbündelreaktor verwendet werden, wie zum Beispiel ein Gegenstrom-Rohrfen mit Rauchgas als Wärmeträger oder ein Rohrbündelreaktor mit Salzsäure als Wärmeträger. Das Propan zu Sauerstoff-Verhältnis im Ausgangsgemisch beträgt vorzugsweise 0,5 : 1 bis 40 : 1, insbesondere zwischen 1 : 1 bis 6 : 1, stärker bevorzugt zwischen 2 : 1 bis 5 : 1. Das Ausgangsgemisch kann auch weitere, im wesentlichen inerte Bestandteile, wie Wasser, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Stickstoff, Edelgase und/oder Propen umfassen, wobei es sich hierbei auch um zurückgeführte Bestandteile handeln kann.

50 [0052] Gestaltet man die Propandehydrierung als eine heterogen katalysierte Oxidehydrierung, so läßt sich diese prinzipiell durchführen wie beschrieben zum Beispiel in den Schriften US-A 4 788 371, CN-A 1073893, Catalysis Letters 23 (1994), 103-106, W. Zhang, Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, 14 (1993) 566, Z. Huang, Shiyong Huagong, 21 (1992) 592, WO 97/36849, DE-A 197 53 817, US-A 3 862 256, US-A 3 887 631, DE-A 195 30 454, US-A 4 341 664, J. of Catalysis 167, 560-569 (1997), J. of Catalysis 167, 550-559 (1997), Topics in Catalysis 3 (1996)

265–275, US-A 5 086 032, Catalysis Letters 10 (1991), 181–192, Ind. Eng. Chem. Res. 1996, 35, 14–18, US-A 4 255 284, Applied Catalysis A: General, 100 (1993), 111–130, J. of Catalysis 148, 56–67 (1994), V. Cortés Corberán und S. Vic Bellón (Ed.), New Developments in Selective Oxidation II, 1994, Elsevier Science B.V., S. 305–313, 3rd World Congress on Oxidation Catalysis, R. K. Grasselli, S. T. Oyama, A. M. Gaffney und J. E. Lyons (Ed.), 1997, Elsevier Science B.V., S. 375 ff. Dabei kann als Sauerstoffquelle auch Luft eingesetzt werden. Häufig weist jedoch die Sauerstoffquelle hier zu mindestens 90 mol-% an molekularem Sauerstoff, und vielfach wenigstens 95 mol-% Sauerstoff auf.

[0053] Die für die heterogen katalysierte Oxidehydrierung geeigneten Katalysatoren unterliegen keinen besonderen Beschränkungen. Es eignen sich alle dem Fachmann auf diesem Gebiet bekannten Oxidehydrierungskatalysatoren, die in der Lage sind, Propan zu Propen zu oxidieren. Insbesondere können alle in den zuvor genannten Schriften genannten Oxidehydrierungskatalysatoren eingesetzt werden. Geeignete Katalysatoren sind beispielsweise Oxidehydrierungskatalysatoren, die MoVNb-Oxide oder Vanadylpyrophosphat, jeweils mit Promotor, umfassen. Ein Beispiel für einen günstigen Oxidehydrierkatalysator ist ein Katalysator, der ein Mischmetalloxid mit Mo, V, Te, O und X als wesentliche Bestandteile enthält, wobei X mindestens ein Element ist, ausgewählt aus Niob, Tantal, Wolfram, Titan, Aluminium, Zirkonium, Chrom, Mangan, Eisen, Ruthenium, Kobalt, Rhodium, Nickel, Palladium, Platin, Antimon, Bismut, Bor, Indium und Cer. Weiterhin besonders geeignete Oxidehydrierungskatalysatoren sind die Multimetalloxidmassen beziehungsweise -katalysatoren A der DE-A-197 53 817, wobei die in der vorgenannten Schrift als bevorzugt genannten Multimetalloxidmassen beziehungsweise -katalysatoren A ganz besonders günstig sind. Das heißt, als Aktivmassen kommen insbesondere Multimetalloxidmassen (IV) der allgemeinen Formel IV



wobei

$M^1 = \text{Co, Ni, Mg, Zn, Mn und/oder Cu,}$

$M^2 = \text{W, V, Te, Nb, P, Cr, Fe, Sb, Ce, Sn und/oder La,}$

$a = 0,5-1,5,$

$b = 0-0,5$

sowie

$x = \text{eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (IV) bestimmt wird,}$

in Betracht.

[0054] Prinzipiell können geeignete Aktivmassen (IV) in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, daß man von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, ihrer Stöchiometrie entsprechend zusammengesetztes, Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 450 bis 1000°C calciniert. Als Quellen für die elementaren Konstituenten der Multimetalloxid-Aktivmassen (IV) kommen solche Verbindungen in Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide handelt und/oder solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind. Hierbei handelt es sich vom allem um Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Citrate, Acetate, Carbonate, Amminkomplexsalze, Ammoniumsalze und/oder Hydroxide. Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen zur Herstellung der Multimetalloxidmassen (IV) kann in trockener Form, zum Beispiel als feinteiliges Pulver, oder in nasser Form, zum Beispiel mit Wasser als Lösungsmittel, er-

folgen. Die Multimetalloxidmassen (IV) können sowohl in Pulverform als auch zu bestimmten Katalysatorgeometrien geformt, eingesetzt werden, wobei die Formgebung vor oder nach der abschließenden Calciniierung erfolgen kann. Es können Vollkatalysatoren eingesetzt werden. Die Formgebung einer pulverförmigen Aktivmasse beziehungsweise Vorläufermasse kann aber auch durch Aufbringung auf vorgeformte inerte Katalysatorträger erfolgen. Als Trägermaterialien können dabei übliche, poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silikate verwendet werden, wobei die Trägerkörper regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein können.

[0055] Für die heterogen katalysierte Oxidehydrierung des Propanes liegt die Reaktionstemperatur vorzugsweise im Bereich von 200 bis 600°C, insbesondere im Bereich von 250 bis 500°C, stärker bevorzugt im Bereich von 350 bis 440°C. Der Arbeitsdruck liegt vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 10 bar, insbesondere von 1 bis 10 bar, stärker bevorzugt von 1 bis 5 bar. Arbeitsdrucke oberhalb von 1 bar, zum Beispiel von 1,5 bis 10 bar, haben sich als besonders vorteilhaft erwiesen. In der Regel erfolgt die heterogen katalysierte Oxidehydrierung des Propanes an einem Katalysatorfestbett. Letzteres wird zweckmäßigerweise in den Rohren eines Rohrbündelreaktors aufgeschüttet, wie sie zum Beispiel in der EP-A-0 700 893 und in der EP-A-0 700 714 sowie der in diesen Schriften zitierten Literatur beschrieben sind. Die mittlere Verweilzeit des Reaktionsgasgemisches in der Katalysatorschüttung liegt zweckmäßigerweise bei 0,5 bis 20 Sekunden. Das Verhältnis von Propan zu Sauerstoff variiert mit dem gewünschten Umsatz und der Selektivität des Katalysators, zweckmäßigerweise liegt es im Bereich von 0,5 : 1 bis 40 : 1, insbesondere von 1 : 1 bis 6 : 1, stärker bevorzugt von 2 : 1 bis 5 : 1. In der Regel nimmt die Propenselektivität mit steigendem Propanumsatz ab. Vorzugsweise wird deshalb die Propan zu Propen-Reaktion so durchgeführt, daß relativ niedrige Umsätze mit Propan bei hohen Selektivitäten zu Propen erreicht werden. Besonders bevorzugt liegt der Umsatz an Propan im Bereich von 5 bis 40 mol-%, häufig im Bereich von 10 bis 30 mol-%. Hierbei bedeutet der Begriff "Propanumsatz" den Anteil an zugeführtem Propan, das beim einfachen Durchgang umgesetzt wird. In der Regel beträgt die Selektivität der Propanbildung 50 bis 98 mol-%, stärker bevorzugt 80 bis 98 mol-%, wobei der Begriff "Selektivität" die Mole an Propen bezeichnet, die pro Mol umgesetztem Propan erzeugt werden, ausgedrückt als molarer Prozentsatz.

[0056] In der Regel enthält das bei der oxidativen Propandehydrierung eingesetzte Ausgangsgemisch 5 bis 95 mol-% Propan (bezogen auf 100 mol-% Ausgangsgemisch). Neben Propan und Sauerstoff kann das Ausgangsgemisch für die heterogen katalysierte Oxidehydrierung auch weitere, insbesondere inerte, Bestandteile wie Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Stickstoff, Edelgase und/oder Propen umfassen. Die heterogene Oxidehydrierung kann auch in Anwesenheit von Verdünnungsmitteln, wie zum Beispiel Wasserdampf, durchgeführt werden.

[0057] Jede beliebige Reaktorsequenz kann zur Durchführung der homogenen Oxidehydrierung oder der heterogen katalysierten Oxidehydrierung des Propanes eingesetzt werden, die dem Fachmann bekannt ist. Zum Beispiel kann die Oxidehydrierung in einem einzigen Reaktor oder in einer Kaskade aus zwei oder mehreren Reaktoren, zwischen denen gegebenenfalls Sauerstoff eingeführt wird, durchgeführt werden. Es besteht auch die Möglichkeit, die homogene und die heterogen katalysierte Oxidehydrierung miteinander kombiniert zu praktizieren.

[0058] Als mögliche Bestandteile kann das Produktge-

misch einer Propanoxidehydrierung zum Beispiel folgende Komponenten enthalten: Propen, Propan, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Wasser, Stickstoff, Sauerstoff, Ethan, Ethen, Methan, Acrolein, Acrylsäure, Ethylenoxid, Butan, Essigsäure, Formaldehyd, Ameisensäure, Propylenoxid und Buten. In typischer Weise enthält ein bei der Propanoxidehydrierung erhaltenes Produktgemisch: 5 bis 10 mol-% Propen, 1 bis 2 mol-% Kohlenmonoxid, 1 bis 3 mol-% Kohlendioxid, 4 bis 10 mol-% Wasser, 0 bis 1 mol-% Stickstoff, 0,1 bis 0,5 mol-% Acrolein, 0 bis 1 mol-% Acrylsäure, 0,05 bis 0,2 mol-% Essigsäure, 0,01 bis 0,05 mol-% Formaldehyd, 1 bis 5 mol-% Sauerstoff, 0,1 bis 1,0 mol-% weitere oben genannte Komponenten, sowie als Rest im wesentlichen Propan, jeweils bezogen auf 100 mol-% Produktgemisch.

[0059] Generell kann die Propandehydrierung in der Reaktionszone A auch als eine heterogen katalysierte Propandehydrierung unter weitgehendem Sauerstoffausschluß wie in der DE-A 33 13 573 beschrieben oder wie folgt durchgeführt werden.

[0060] Da die heterogen katalysierte Dehydrierreaktion unter Volumenzunahme abläuft, kann der Umsatz durch Erniedrigung des Partialdrucks der Produkte gesteigert werden. Dies läßt sich in einfacher Weise, zum Beispiel durch Dehydrierung bei vermindertem Druck und/oder durch Zumischen von im wesentlichen inerten Verdünnungsgasen, wie zum Beispiel Wasserdampf, erreichen, der für die Dehydrierreaktion im Normalfall ein Inertgas darstellt. Eine Verdünnung mit Wasserdampf bedingt als weiteren Vorteil in der Regel ein vermindertes Verkoken des verwendeten Katalysators, da der Wasserdampf mit gebildetem Koks nach dem Prinzip der Kohlevergasung reagiert. Außerdem kann Wasserdampf als Verdünnungsgas in der nachfolgenden Oxidations- und/oder Ammonoxidationszone B (in dieser Schrift als Kurzbezeichnung auch Reaktionszone B) mitverwendet werden. Wasserdampf läßt sich aber auch in einfacher Weise teilweise oder vollständig aus dem Produktgemisch A abtrennen (zum Beispiel durch Kondensieren), was die Möglichkeit eröffnet, bei der Weiterverwendung des dabei erhältlichen Produktgemisches A' in der Reaktionszone B den Anteil des Verdünnungsgases N₂ zu erhöhen. Weitere für die heterogen katalysierte Propandehydrierung geeignete Verdünnungsmittel sind zum Beispiel CO, Methan, Ethan, CO₂, Stickstoff und Edelgase wie He, Ne und Ar. Alle genannten Verdünnungsmittel können entweder für sich oder in Form unterschiedlichster Gemische mitverwendet werden. Es ist von Vorteil, dass die genannten Verdünnungsmittel in der Regel auch in der Reaktionszone B geeignete Verdünnungsmittel sind. Generell sind sich in der jeweiligen Stufe inert verhaltende (das heißt zu weniger als 5 mol-%, bevorzugt zu weniger als 3 mol-% und noch besser zu weniger als 1 mol-% sich chemisch verändernde) Verdünnungsmittel bevorzugt. Prinzipiell kommen für die heterogen katalysierte Propandehydrierung alle im Stand der Technik bekannten Dehydrierkatalysatoren in Betracht. Sie lassen sich grob in zwei Gruppen unterteilen. Nämlich in solche, die oxidischer Natur sind (zum Beispiel Chromoxid und/oder Aluminiumoxid) und in solche, die aus wenigstens einem auf einem, in der Regel oxidischen, Träger abgeschiedenen, in der Regel vergleichsweise edlen, Metall (zum Beispiel Platin) bestehen.

[0061] Unter anderem können damit alle Dehydrierkatalysatoren eingesetzt werden, die in der WO 99/46039, der US-A 4 788 371, der EP-A-0 705 136, der WO 99/29420, der US-A 4 220 091, der US-A 5 430 220, der US-A 5 877 369, der EP-A-0 117 146, der DE-A 199 37 196, der DE-A 199 37 105 sowie der DE-A 199 37 107 empfohlen werden. Im besonderen können sowohl der Katalysator gemäß Bei-

spiel 1, Beispiel 2, Beispiel 3, und Beispiel 4 der DE-A 199 37 107 eingesetzt werden.

[0062] Dabei handelt es sich um Dehydrierkatalysatoren, die 10 bis 99,9 Gew.-% Zirkondioxid, 0 bis 60 Gew.-% Aluminiumoxid, Siliciumdioxid und/oder Titandioxid und 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens eines Elements der ersten oder zweiten Hauptgruppe, eines Elements der dritten Nebengruppe, eines Elements der achten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, Lanthan und/oder Zinn enthalten, mit der Maßgabe, dass die Summe der Gewichtsprozent 100 Gew.-% ergibt.

[0063] Zur Durchführung der heterogen katalysierten Propandehydrierung kommen prinzipiell alle im Stand der Technik bekannten Reaktortypen und Verfahrensvarianten in Betracht. Beschreibungen solcher Verfahrensvarianten enthalten zum Beispiel alle bezüglich der Dehydrierkatalysatoren zitierten Schriften des Standes der Technik.

[0064] Eine vergleichsweise ausführliche Beschreibung von erfindungsgemäß geeigneten Dehydrierverfahren enthält auch "Catalytica" Studies Division, Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes, Study Number 4192 OD, 1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272 U.S.A.

[0065] Charakteristisch für die partielle heterogen katalysierte Dehydrierung von Propan ist, dass sie endotherm verläuft. Das heißt, die für die Einstellung der erforderlichen Reaktionstemperatur benötigte Wärme (Energie) muß entweder dem Reaktionsgasausgangsgemisch vorab und/oder im Verlauf der heterogen katalysierten Dehydrierung zugeführt werden.

[0066] Ferner ist es insbesondere für heterogen katalysierte Dehydrierungen von Propan aufgrund der hohen benötigten Reaktionstemperaturen typisch, dass in geringen Mengen schwersiedende hochmolekulare organische Verbindungen, bis hin zum Kohlenstoff, gebildet werden, die sich auf der Katalysatoroberfläche abscheiden und selbige dadurch deaktivieren. Um diese nachteilige Begleiterscheinung zu minimieren, kann das zur heterogen katalysierten Dehydrierung bei erhöhter Temperatur über die Katalysatoroberfläche zu leitende Propan haltige Reaktionsgasgemisch mit Wasserdampf verdünnt werden. Sich abscheidender Kohlenstoff wird unter den so gegebenen Bedingungen nach dem Prinzip der Kohlevergasung teilweise oder vollständig eliminiert.

[0067] Eine andere Möglichkeit, abgeschiedene Kohlenstoffverbindungen zu beseitigen, besteht darin, den Dehydrierkatalysator von Zeit zu Zeit bei erhöhter Temperatur mit einem Sauerstoff enthaltenden Gas zu durchströmen und damit den abgeschiedenen Kohlenstoff quasi abzubrennen. Eine weitgehende Unterdrückung der Bildung von Kohlenstoffablagerungen ist aber auch dadurch möglich, dass man dem heterogen katalysiert zu dehydrierenden Propan, bevor es bei erhöhter Temperatur über den Dehydrierkatalysator geführt wird, molekularen Wasserstoff zusetzt.

[0068] Selbstverständlich besteht auch die Möglichkeit, dem heterogen katalysiert zu dehydrierenden Propan Wasserdampf und molekularen Wasserstoff im Gemisch zuzusetzen. Ein Zusatz von molekularem Wasserstoff zur heterogen katalysierten Dehydrierung von Propan mindert auch die unerwünschte Bildung von Allen und Acetylen als Nebenprodukten.

[0069] Eine geeignete Reaktorform für die heterogen katalysierte Propandehydrierung ist der Festbettrohr- beziehungsweise Rohrbündelreaktor. Das heißt, der Dehydrierkatalysator befindet sich in einem oder in einem Bündel von Reaktionsrohren als Festbett. Die Reaktionsrohre werden dadurch beheizt, dass im die Reaktionsrohre umgebenden Raum ein Gas, zum Beispiel ein Kohlenwasserstoff wie Me-

than, verbrannt wird. Günstig ist es, diese direkte Form der Kontaktrohrerwärmung lediglich auf den ersten etwa 20 bis 30% der Festbetschüttung anzuwenden und die verbleibende Schüttungslänge durch die im Rahmen der Verbrennung freigesetzte Strahlungswärme auf die erforderliche Reaktionstemperatur aufzuwärmen. Auf diesem Weg ist eine annähernd isotherme Reaktionsführung erreichbar. Geeignete Reaktionsrohrinnendurchmesser betragen etwa 10 bis 15 cm. Ein typischer Dehydrierrohrbündelreaktor umfaßt 300 bis 1000 Reaktionsrohre. Die Temperatur im Reaktionsrohrinneren bewegt sich im Bereich von 300 bis 700°C, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 700°C. Mit Vorteil wird das Reaktionsgasausgangsgemisch dem Rohrreaktor auf die Reaktionstemperatur vorerwärmt zugeführt. Häufig verläßt das Produktgasgemisch das Reaktionsrohr mit einer 50 bis 100°C tiefergelegenen Temperatur. Im Rahmen der vorgenannten Verfahrensweise ist die Verwendung von oxidischen Dehydrierkatalysatoren auf der Grundlage von Chrom- und/oder Aluminiumoxid zweckmäßig. Häufig wird man kein Verdünnungsgas mitverwenden, sondern von im wesentlichen reinem Propan als Ausgangsreaktionsgas ausgehen. Auch der Dehydrierkatalysator wird meist unverdünnt angewandt.

[0070] Großtechnisch kann man mehrere (z. B. drei) solcher Rohrbündelreaktoren parallel betreiben. Dabei können sich erfindungsgemäß gegebenenfalls zwei dieser Reaktoren im Dehydrierbetrieb befinden, während in einem dritten Reaktor die Katalysatorbeschickung regeneriert wird, ohne dass der Betrieb in der Reaktionszone B leidet.

[0071] Eine solche Verfahrensweise ist beispielsweise bei dem in der Literatur bekannten BASF-Linde Propan-Dehydrierverfahren zweckmäßig. Erfindungsgemäß ist es aber von Bedeutung, dass die Verwendung eines solchen Rohrbündelreaktors ausreichend ist.

[0072] Eine solche Verfahrensweise ist auch beim sog. "steam active reforming (STAR) process" anwendbar, der von der Phillips Petroleum Co. entwickelt wurde (vergleiche zum Beispiel US-A 4 902 849, US-A 4 996 387 und US-A 5 389 342). Als Dehydrierkatalysator wird im STAR-Prozess mit Vorteil Promotoren enthaltendes Platin auf Zink (Magnesium) Spinel als Träger angewendet (vergleiche zum Beispiel US-A 5 073 662). Im Unterschied zum BASF-Linde Propan-Dehydrierverfahren wird das zu dehydrierende Propan beim STAR-Prozess mit Wasserdampf verdünnt. Typisch ist ein molares Verhältnis von Wasserdampf zu Propan im Bereich von 4 bis 6. Der Arbeitsdruck liegt häufig bei 3 bis 8 atm und die Reaktionstemperatur wird zweckmäßig zu 480 bis 620°C gewählt. Typische Katalysatorbelastungen mit dem totalen Reaktionsgasgemisch liegen bei 0,5 bis 10 h⁻¹ (LHSV).

[0073] Die heterogen katalysierte Propandehydrierung kann auch im Wanderbett gestaltet werden. Beispielsweise kann das Katalysatorwanderbett in einem Radialstromreaktor untergebracht sein. In selbigem bewegt sich der Katalysator langsam von oben nach unten, während das Reaktionsgasgemisch radial fließt. Diese Verfahrensweise wird beispielsweise im sogenannten UOP-Oleflex-Dehydrierverfahren angewandt. Da die Reaktoren bei diesem Verfahren quasi adiabatisch betrieben werden, ist es zweckmäßig, mehrere Reaktoren als Kaskade hintereinander geschaltet zu betreiben (in typischer Weise bis zu vier). Dadurch lassen sich zu hohe Unterschiede der Temperaturen des Reaktionsgasgemisches am Reaktoreingang und am Reaktorausgang vermeiden (bei der adiabaten Betriebsweise fungiert das Reaktionsgasausgangsgemisch als Wärmeträger, von dessen Wärmeinhalt der Abfall der Reaktionstemperatur abhängig ist) und trotzdem ansprechende Gesamtumsätze erzielen.

[0074] Wenn das Katalysatorbett den Wanderbettreaktor

verlassen hat, wird es der Regenerierung zugeführt und anschließend wiederverwendet. Als Dehydrierkatalysator kann für dieses Verfahren zum Beispiel ein kugelförmiger Dehydrierkatalysator eingesetzt werden, der im wesentlichen aus Platin auf kugelförmigem Aluminiumoxidträger besteht. Bei der UOP-Variante wird dem zu dehydrierenden Propan Wasserstoff zugefügt, um eine vorzeitige Katalysatoralterung zu vermeiden. Der Arbeitsdruck liegt typisch bei 2 bis 5 atm. Das Wasserstoff zu Propan-Verhältnis (das molare) beträgt zweckmäßig 0,1 bis 1. Die Reaktionstemperaturen liegen bevorzugt bei 550 bis 650°C und die Kontaktzeit des Katalysators mit Reaktionsgasgemisch wird zu etwa 2 bis 6 h⁻¹ gewählt.

[0075] Bei den beschriebenen Festbettverfahren kann die Katalysatorgeometrie ebenfalls kugelförmig, aber auch zylindrisch (hohl oder voll) oder anderweitig geometrisch gestaltet sein.

[0076] Als weitere Verfahrensvariante für die heterogen katalysierte Propandehydrierung beschreibt Proceedings De Witt, Petrochem. Review, Houston, Texas, 1992a, N1 die Möglichkeit einer heterogen katalysierten Propandehydrierung im Wirbelbett, bei der das Propan nicht verdünnt wird.

[0077] Erfindungsgemäß können dabei z. B. zwei Wirbelbetten nebeneinander betrieben werden, von denen sich eines ohne negative Auswirkungen auf den Gesamtprozess zeitweise im Zustand der Regenerierung befinden kann. Als Aktivmasse kommt dabei Chromoxid auf Aluminiumoxid zum Einsatz. Der Arbeitsdruck beträgt typisch 1 bis 1,5 atm und die Dehydrieretemperatur liegt in der Regel bei 550 bis 600°C. Die für die Dehydrierung erforderliche Wärme wird dadurch in das Reaktionssystem eingebracht, dass der Dehydrierkatalysator auf die Reaktionstemperatur vorerhitzt wird. Der Arbeitsdruck liegt regelmäßig bei 1 bis 2 atm und die Reaktionstemperatur beträgt typisch 550 bis 600°C. Die vorstehende Dehydrierweise ist in der Literatur auch als Snamprogetti-Yarsintez Verfahren bekannt.

[0078] Alternativ zu den vorstehend beschriebenen Verfahrensweisen kann die heterogen katalysierte Propandehydrierung unter weitgehendem Sauerstoffausschluß auch nach einem von ABB Lummus Crest entwickelten Verfahren realisiert werden (vergleiche Proceedings De Witt, Petrochem. Review, Houston, Texas, 1992, P1).

[0079] Den bisher beschriebenen heterogen katalysierten Dehydrierverfahren des Propan unter weitgehendem Sauerstoffausschluß ist gemein, dass sie bei Propanumsätzen von > 30 mol-% (in der Regel ≤ 60 mol-%) betrieben werden (bezogen auf einmaligen Reaktionszonenenddurchgang). Erfindungsgemäß von Vorteil ist es, dass es ausreichend ist, einen Propanumsatz von ≥ 5 mol-% bis ≤ 30 mol-% oder ≤ 25 mol-%, zu erzielen. Das heißt, die heterogen katalysierte Propandehydrierung kann auch bei Propanumsätzen von 10 bis 20 mol-% betrieben werden (die Umsätze beziehen sich auf einmaligen Reaktionszonenenddurchgang). Dies rührt unter anderem daher, dass die verbliebene Menge an nicht umgesetztem Propan in der nachfolgenden Reaktionszone B als inertes Verdünnungsgas fungiert und später weitgehend verlustfrei in die Reaktionszone rückgeführt werden kann.

[0080] Für die Realisierung der vorgenannten Propanumsätze ist es günstig, die heterogen katalysierte Propandehydrierung bei einem Arbeitsdruck von 0,3 bis 3 atm durchzuführen. Ferner ist es günstig, das heterogen katalytisch zu dehydrierende Propan mit Wasserdampf zu verdünnen. So ermöglicht die Wärmekapazität des Wassers einerseits, einen Teil der Auswirkung der Endothermie der Dehydrierung auszugleichen und andererseits reduziert die Verdünnung mit Wasserdampf den Edukt- und Produktpartialdruck, was sich günstig auf die Gleichgewichtslage der Dehydrierung

auswirkt. Ferner wirkt sich die Wasserdampfmitverwendung, wie bereits erwähnt, vorteilhaft auf die Standzeit des Dehydrierkatalysators aus. Bei Bedarf kann als weiterer Bestandteil auch molekularer Wasserstoff zugegeben werden. Das molare Verhältnis von molekularem Wasserstoff zu Propan ist dabei in der Regel 5. Das molare Verhältnis von Wasserdampf zu Propan kann demnach mit vergleichsweise geringem Propanumsatz ≥ 0 bis 30, zweckmäßig 0,1 bis 2 und günstig 0,5 bis 1 betragen. Als günstig für eine Verfahrensweise mit niederem Propanumsatz erweist es sich auch, dass bei einmaligem Reaktordurchgang des Reaktionsgases lediglich eine vergleichsweise niedrige Wärmemenge verbraucht wird und zur Umsatzerzielung bei einmaligem Reaktordurchgang vergleichsweise niedrige Reaktionstemperaturen ausreichend sind.

[0081] Es kann daher zweckmäßig sein, die Propandehydrierung mit vergleichsweise geringem Propanumsatz (quasi) adiabat durchzuführen. Das heißt, man wird das Reaktionsgasausgangsgemisch in der Regel zunächst auf eine Temperatur von 500 bis 700°C (beziehungsweise von 550 bis 650°C) erhitzen (zum Beispiel durch Direktbefeuerung der es umgebenden Wandung). Im Normalfall wird dann ein einziger adiabater Durchgang durch ein Katalysatorbett ausreichend sein, um den gewünschten Umsatz zu erzielen, wobei sich das Reaktionsgasgemisch um etwa 30°C bis 200°C (je nach Umsatz) abkühlen wird. Ein Beisein von Wasserdampf als Wärmeträger macht sich auch unter dem Gesichtspunkt einer adiabaten Fahrweise vorteilhaft bemerkbar. Die niedrigere Reaktionstemperatur ermöglicht längere Standzeiten des verwendeten Katalysatorbetts.

[0082] Prinzipiell ist die heterogen katalysierte Propandehydrierung mit vergleichsweise geringem Propanumsatz, ob adiabat oder isotherm gefahren, sowohl in einem Festbettreaktor als auch in einem Wanderbett- oder Wirbelbettreaktor durchführbar.

[0083] Bemerkenswerterweise ist beim erfindungsgemäßen Verfahren zu ihrer Realisierung, insbesondere im adiabatischen Betrieb, ein einzelner Schachtofenreaktor als Festbettreaktor ausreichend, der vom Reaktionsgasgemisch axial und/oder radial durchströmt wird.

[0084] Im einfachsten Fall handelt es sich dabei um ein einziges geschlossenes Reaktionsvolumen, zum Beispiel einen Behälter, dessen Innendurchmesser 0,1 bis 10 m, eventuell auch 0,5 bis 5 m beträgt und in welchem das Katalysatorfestbett auf einer Trägervorrichtung (zum Beispiel ein Gitterrost) aufgebracht ist. Das mit Katalysator beschickte Reaktionsvolumen, das im adiabaten Betrieb wärmeisoliert ist, wird dabei mit dem heißen, Propan enthaltenden, Reaktionsgas axial durchströmt. Die Katalysatorgeometrie kann dabei sowohl kugelförmig als auch ringförmig oder strangförmig sein. Da in diesem Fall das Reaktionsvolumen durch einen sehr kostengünstigen Apparat zu realisieren ist, sind alle Katalysatorgeometrien, die einen besonders niedrigen Druckverlust aufweisen, zu bevorzugen. Das sind vor allem Katalysatorgeometrien, die zu einem großen Hohlraumvolumen führen oder strukturiert aufgebaut sind, wie zum Beispiel Monolithe bzw. Wabenkörper. Zur Verwirklichung einer radialen Strömung des Propan enthaltenden Reaktionsgases kann der Reaktor zum Beispiel aus zwei in einer Mantelhülle befindlichen, zentrisch ineinander gestellten, zylindrischen Gitterrosten bestehen und die Katalysatorschüttung in deren Ringspalt angeordnet sein. Im adiabaten Fall wäre die Metallhülle wiederum thermisch isoliert.

[0085] Als Katalysatorbeschickung für eine heterogen katalysierte Propandehydrierung mit vergleichsweise geringem Propanumsatz bei einmaligem Durchgang eignen sich insbesondere die in der DE-A 199 37 107 offenbarten, vor allem alle beispielhaft offenbarten, Katalysatoren.

[0086] Nach längerer Betriebsdauer sind vorgenannte Katalysatoren zum Beispiel in einfacher Weise dadurch regenerierbar, dass man bei einer Temperatur von 300 bis 600°C, häufig bei 400 bis 500°C, zunächst in ersten Regenerierungsstufen mit Stickstoff verdünnte Luft über das Katalysatorbett leitet. Die Katalysatorbelastung mit Regeneriergas kann dabei z. B. 50 bis 10000 h⁻¹ und der Sauerstoffgehalt des Regeneriergases 0,5 bis 20 Vol.-% betragen.

[0087] In nachfolgenden weiteren Regenerierungsstufen kann unter ansonsten gleichen Regenerierbedingungen als Regeneriergas Luft verwendet werden. Anwendungstechnisch zweckmäßig empfiehlt es sich, den Katalysator vor seiner Regenerierung mit Inertgas (zum Beispiel N₂) zu spülen.

[0088] Anschließend ist es in der Regel empfehlenswert, noch mit reinem molekularem Wasserstoff oder mit durch Inertgas verdünntem molekularem Wasserstoff (der Wasserstoffgehalt sollte 1 Vol.-% betragen) im ansonsten gleichen Bedingungsraaster zu regenerieren.

[0089] Die heterogen katalysierte Propandehydrierung mit vergleichsweise geringem Propanumsatz (≤ 30 mol.-%) kann in allen Fällen bei den gleichen Katalysatorbelastungen (sowohl das Reaktionsgas insgesamt, als auch das in selbigem enthaltende Propan betreffend) betrieben werden wie die Varianten mit hohem Propanumsatz (> 30 mol.-%). Diese Belastung mit Reaktionsgas kann zum Beispiel 100 bis 10000 h⁻¹, häufig 100 bis 3000 h⁻¹, das heißt vielfach etwa 100 bis 2000 h⁻¹ betragen.

[0090] In besonders eleganter Weise läßt sich die heterogen katalysierte Propandehydrierung mit vergleichsweise geringem Propanumsatz in einem Hordenreaktor verwirklichen.

[0091] Dieser enthält räumlich aufeinanderfolgend mehr als ein die Dehydrierung katalysierendes Katalysatorbett. Die Katalysatorbettanzahl kann 1 bis 20, zweckmäßig 2 bis 8, aber auch 3 bis 6 betragen. Die Katalysatorbetten sind vorzugsweise radial oder axial hintereinander angeordnet. Anwendungstechnisch zweckmäßig wird in einem solchen Hordenreaktor der Katalysatorfestbetttyp angewendet.

[0092] Im einfachsten Fall sind die Katalysatorfestbetten in einem Schachtofenreaktor axial oder in den Ringspalten von zentrisch ineinandergestellten zylindrischen Gitterrosten angeordnet. Es ist jedoch auch möglich, die Ringspalte in Segmenten übereinander anzuordnen und das Gas nach radialem Durchtritt in einem Segment in das nächste darüber- oder darunterliegende Segment zu führen.

[0093] In zweckmäßiger Weise wird das Reaktionsgasgemisch auf seinem Weg von einem Katalysatorbett zum nächsten Katalysatorbett, zum Beispiel durch Überleiten mit heißen Gasen erhitze Wärmetauscherrippen oder durch Leiten durch mit heißen Brenngasen erhitze Rohre, im Hordenreaktor einer Zwischenerhitzung unterworfen.

[0094] Wird der Hordenreaktor im übrigen adiabat betrieben, ist es für die gewünschten Propanumsätze (≤ 30 mol.-%) insbesondere bei Verwendung der in der DE-A 199 37 107 beschriebenen Katalysatoren, insbesondere der beispielhaften Ausführungsformen, ausreichend, das Reaktionsgasgemisch auf eine Temperatur von 450 bis 550°C vorerhitzt in den Dehydrierreaktor zu führen und innerhalb des Hordenreaktors in diesem Temperaturbereich zu halten. Das heißt, die gesamte Propandehydrierung ist so bei äußerst niedrigen Temperaturen zu verwirklichen, was sich für die Standzeit der Katalysatorfestbetten zwischen zwei Regenerierungen als besonders günstig erweist.

[0095] Noch geschickter ist es, die vorstehend geschilderte Zwischenerhitzung auf direktem Weg durchzuführen (autotherme Fahrweise). Dazu wird dem Reaktionsgasgemisch entweder bereits vor Durchströmung des ersten Kata-

lysatorbettes und/oder zwischen den nachfolgenden Katalysatorbetten in begrenztem Umfang molekularer Sauerstoff zugesetzt. Je nach verwendetem Dehydrierkatalysator wird so eine begrenzte Verbrennung der im Reaktionsgasgemisch enthaltenen Kohlenwasserstoffe, gegebenenfalls bereits auf der Katalysatoroberfläche abgeschiedener Kohle beziehungsweise kohleähnlicher Verbindungen und/oder von im Verlauf der heterogen katalysierten Propandehydrierung gebildetem und/oder dem Reaktionsgasgemisch zugesetztem Wasserstoff bewirkt (es kann auch anwendungstechnisch zweckmäßig sein, im Hordenreaktor Katalysatorbetten einzufügen, die mit Katalysator beschickt sind, der spezifisch (selektiv) die Verbrennung von Wasserstoff (und/oder von Kohlenwasserstoff) katalysiert (als solche Katalysatoren kommen zum Beispiel jene der Schriften US-A 4 788 371, US-A 4 886 928, US-A 5 430 209, US-A 5 530 171, US-A 5 527 979 und US-A 5 563 314 in Betracht; beispielsweise können solche Katalysatorbetten in alternierender Weise zu den Dehydrierkatalysator enthaltenden Betten im Hordenreaktor untergebracht sein). Die dabei freigesetzte Reaktionswärme ermöglicht so auf quasi autotherme Weise eine nahezu isotherme Betriebsweise der heterogen katalysierten Propandehydrierung. Mit zunehmender gewählter Verweilzeit des Reaktionsgases im Katalysatorbett ist so eine Propandehydrierung bei abnehmender oder im wesentlichen konstanter Temperatur möglich, was besonders lange Standzeiten zwischen zwei Regenerierungen ermöglicht.

[0096] In der Regel sollte eine wie vorstehend beschriebene Sauerstoffeinspeisung so vorgenommen werden, dass der Sauerstoffgehalt des Reaktionsgasgemisches, bezogen auf die darin enthaltene Menge an Propan und Propen, 0,5 bis 30 Vol.-% beträgt. Als Sauerstoffquelle kommen dabei sowohl reiner molekularer Sauerstoff oder mit Inertgas, zum Beispiel CO, CO₂, N₂, Edelgase, verdünnter Sauerstoff, insbesondere aber auch Luft, in Betracht. Die resultierenden Verbrennungsgase wirken in der Regel zusätzlich verdünnend und fördern dadurch die heterogen katalysierte Propandehydrierung.

[0097] Die Isothermie der heterogen katalysierten Propandehydrierung läßt sich dadurch weiter verbessern, dass man im Hordenreaktor in den Räumen zwischen den Katalysatorbetten geschlossene, vor ihrer Füllung günstigerweise aber nicht notwendigerweise evakuierte, Einbauten (zum Beispiel rohrförmige), anbringt. Derartige Einbauten können auch ins jeweilige Katalysatorbett gestellt werden. Diese Einbauten enthalten geeignete Feststoffe oder Flüssigkeiten, die oberhalb einer bestimmten Temperatur verdampfen oder schmelzen und dabei Wärme verbrauchen und dort, wo diese Temperatur unterschritten wird, wieder kondensieren und dabei Wärme freisetzen.

[0098] Eine Möglichkeit, das Reaktionsgasausgangsgemisch für die heterogen katalysierte Propandehydrierung auf die benötigte Reaktionstemperatur zu erwärmen, besteht auch darin, einen Teil des darin enthaltenen Propan und/oder H₂ mittels molekularem Sauerstoff zu verbrennen (zum Beispiel an geeigneten spezifisch wirkenden Verbrennungskatalysatoren, zum Beispiel durch einfaches Überleiten und/oder Durchleiten) und mittels der so freigesetzten Verbrennungswärme die Erwärmung auf die gewünschte Reaktionstemperatur zu bewirken. Die resultierenden Verbrennungsprodukte, wie CO₂, H₂O sowie das den für die Verbrennung benötigten molekularen Sauerstoff gegebenenfalls begleitende N₂ bilden vorteilhaft inerte Verdünnungsgase.

[0099] Das im Rahmen der heterogen katalysierten Propandehydrierung gebildete Produktgasgemisch A enthält in der Regel Propan, Propen, molekularen Wasserstoff, N₂, H₂O, Methan, Ethan, Ethylen, CO und CO₂. Es wird sich in der Regel bei einem Druck von 0,3 bis 10 atm befinden und

häufig eine Temperatur von 400 bis 500°C, in günstigen Fällen von 450 bis 500°C aufweisen.

[0100] Während die EP-A 117 146, die DE-A 33 13 573 und die US-A 3 161 670 empfehlen, das in der heterogen katalysierten Propandehydrierung gebildete Produktgasgemisch A als solches zur Beschickung der Reaktionszone B zu verwenden, empfiehlt die DE-A 100 28 582 aus dem Produktgasgemisch A vor seiner Weiterverwendung zur Beschickung der Reaktionszone B wenigstens eine Teilmenge des bei der heterogen katalysierten Propandehydrierung gebildeten Wasserstoff abzutrennen.

[0101] Dies kann z. B. dadurch erfolgen, dass man das Produktgasgemisch A, gegebenenfalls nachdem man es zuvor in einem indirekten Wärmetauscher abgekühlt hat (zweckmäßigerweise wird die dabei entnommene Wärme zum Erhitzen eines für das erfindungsgemäße Verfahren benötigten feed-Gases verwendet) über eine, in der Regel zu einem Rohr gestaltete, Membran leitet, die lediglich für den molekularen Wasserstoff durchlässig ist. Der so abgetrennte molekulare Wasserstoff kann bei Bedarf teilweise in die heterogen katalysierte Dehydrierung von Propan rückgeführt oder einer sonstigen Verwertung zugeführt werden. Im einfachsten Fall kann er in Brennstoffzellen verbrannt werden.

[0102] Alternativ kann eine partielle oder vollständige Wasserstoffabtrennung auch durch partielle Kondensation, Adsorption und/oder Rektifikation (vorzugsweise unter Druck) vorgenommen werden. Die Teil- oder Vollabtrennung des molekularen Wasserstoff aus dem Produktgasgemisch A kann beim erfindungsgemäßen Verfahren auch durch selektive (z. B. heterogen katalysierte) Verbrennung desselben mit molekularem Sauerstoff vorgenommen werden. Das sich dabei bildende Reaktionswasser kann entweder teilweise oder vollständig abgetrennt oder im Gasgemisch belassen werden, da es in der Reaktionszone B als inertes Verdünnungsgas zu fungieren vermag. Diesbezüglich geeignete Katalysatoren offenbaren beispielsweise die US-A 4 788 371, US-A 4 886 928, US-A 5 430 209, US-A 5 553 0171, US-A 5 527 979 und US-A 5 563 314.

[0103] Die Selektivverbrennung des molekularen Wasserstoffs kann auch bereits während der heterogen katalysierten Dehydrierung quasi in situ erfolgen, z. B. durch Oxidatoren mittels eines dem Dehydrierungskatalysator zusätzlich zugesetzten reduzierbaren Metalloxids, wie es z. B. die EP-A 832 056 beschreibt.

[0104] Erfindungsgemäß zweckmäßig wird man wenigstens 10 mol.-%, oder wenigstens 25 mol.-%, häufig wenigstens 35 mol.-%, oder wenigstens 50 mol.-%, vielfach wenigstens 75 mol.-% und oft die Gesamtmenge des im Rahmen der heterogen katalysierten Dehydrierung gebildeten molekularen Wasserstoffs abtrennen, bevor das verbleibende Produktgasgemisch A' zur Beschickung der Reaktionszone B verwendet wird. Bei Bedarf kann aus dem Produktgasgemisch A vor seiner Weiterverarbeitung in der Reaktionszone B auch eventuell enthaltenes Wasser abgetrennt (z. B. Auskondensieren) werden. Selbstredend kann bei Bedarf im Rahmen der Abtrennung von molekularem Wasserstoff auch eine Abtrennung anderer, von Propan und Propylen verschiedener, Bestandteile des Produktgasgemisches A vorgenommen werden.

[0105] Eine einfache Möglichkeit, im wesentlichen alle von Propan und Propen verschiedenen Bestandteile des Produktgasgemisches A abzutrennen, besteht darin, das vorzugsweise abgekühlte (vorzugsweise auf Temperaturen von 10 bis 70°C), Produktgasgemisch A, z. B. bei einem Druck von 0,1 bis 50 atm und einer Temperatur von 0 bis 100°C, mit einem (vorzugsweise hochsiedenden) organischen Lösungsmittel (vorzugsweise ein hydrophobes), in welchem Propan und Propen bevorzugt absorbiert werden, in Kontakt

zu bringen (z. B. durch einfaches Durchleiten). Durch nachfolgende Desorption, Rektifikation und/oder Strippung mit einem bezüglich der Reaktionszone B sich inert verhaltenden und/oder in dieser Reaktionszone als Reaktand benötigten Gas (z. B. Luft) werden das Propan und Propen im Gemisch in vergleichsweise reiner Form rückgewonnen und zur Beschichtung der Reaktionszone B verwendet. Das den molekularen Wasserstoff enthaltende Abgas der Absorption kann man z. B. wieder einer Membrantrennung unterwerfen und dann, bei Bedarf, den abgetrennten Wasserstoff bei der heterogen katalysierten Propandehydrierung mitverwenden.

[0106] Insbesondere die vorstehend beschriebene Abtrennung ist eine ausgezeichnete Basis dafür, dass für die heterogen katalysierte Propandehydrierung kein reines Propan eingesetzt werden muss. Vielmehr kann das verwendete Propan bis zu 50 Vol.-% anderer Gase wie z. B. Ethan, Methan, Ethylen, Butane, Butene, Acetylen, H_2S , SO_2 , Pentane etc. enthalten, wird der größte Teil dieser Nebenprodukte doch im Rahmen des beschriebenen Trennschrittes mitabgetrennt. Als Alternative für den beschriebenen Trennschritt via Absorption wäre auch eine Druckwechseladsorption denkbar. Zweckmäßig enthält das einzusetzende Rohpropan wenigstens 60 Vol.-%, vorteilhaft wenigstens 70 Vol.-%, bevorzugt wenigstens 80 Vol.-%, besonders bevorzugt wenigstens 90 Vol.-% und ganz besonders bevorzugt wenigstens 95 Vol.-% an Propan. Insbesondere kann für die heterogen katalysierte Propanhydrierung auch ein Gemisch aus Propan, Propen und aus der Oxidationsstufe herührendem Kreisgas verwendet werden.

[0107] Als Absorptionsmittel für die vorstehend beschriebene Abtrennung eignen sich grundsätzlich alle Absorptionsmittel, die in der Lage sind, Propan und Propen zu absorbieren. Bei dem Absorptionsmittel handelt es sich vorzugsweise um ein organisches Lösungsmittel, das vorzugsweise hydrophob und/oder hochsiedend ist. Vorteilhafterweise hat dieses Lösungsmittel einen Siedepunkt (bei einem Normaldruck von 1 atm) von mindestens 120°C, bevorzugt von mindestens 180°C, vorzugsweise von 200 bis 350°C, insbesondere von 250 bis 300°C, stärker bevorzugt von 260 bis 290°C. Zweckmäßigerweise liegt der Flammpunkt (bei einem Normaldruck von 1 atm) über 110°C. Allgemein eignen sich als Absorptionsmittel relativ unpolare organische Lösungsmittel, wie zum Beispiel aliphatische Kohlenwasserstoffe, die vorzugsweise keine nach außen wirkende polare Gruppe enthalten, aber auch aromatische Kohlenwasserstoffe. Allgemein ist es erwünscht, dass das Absorptionsmittel einen möglichst hohen Siedepunkt bei gleichzeitig möglichst hoher Löslichkeit für Propan und Propen hat. Beispielfhaft als Absorptionsmittel genannt seien aliphatische Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel C_8 - C_{20} -Alkane oder -Alkene, oder aromatische Kohlenwasserstoffe, zum Beispiel Mittelölfractionen aus der Paraffindestillation oder Ether mit sperrigen Gruppen am O-Atom, oder Gemische davon, wobei diesen ein polares Lösungsmittel, wie zum Beispiel das in der DE-A 43 08 087 offenbarte 1,2-Dimethylphthalat zugesetzt sein kann. Weiterhin eignen sich Ester der Benzoesäure und Phthalsäure mit geradkettigen, 1 bis 8 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkanolen, wie Benzoesäure-n-butylester, Benzoesäuremethylester, Benzoesäureethylester, Phthalsäuredimethylester, Phthalsäurediethylester, sowie sogenannte Wärmeträgeröle, wie Diphenyl, Diphenylether und Gemische aus Diphenyl und Diphenylether oder deren Chlorderivate und Triarylalkene, zum Beispiel 4-Methyl-4'-benzyl-diphenylmethan und dessen Isomere 2-Methyl-2'-benzyl-diphenylmethan, 2-Methyl-4'-benzyl-diphenylmethan und 4-Methyl-2'-benzyl-diphenylmethan und Gemische solcher Isomere. Ein geeignetes Absorptionsmittel ist ein Lösungsmittelgemisch aus Diphenyl und Diphenylether,

bevorzugt in der azeotropen Zusammensetzung, insbesondere aus etwa 25 Gew.-% Diphenyl (Biphenyl) und etwa 75 Gew.-% Diphenylether, beispielsweise das im Handel erhältliche Diphyl. Häufig enthält dieses Lösungsmittelgemisch ein Lösungsmittel wie Dimethylphthalat in einer Menge von 0,1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Lösungsmittelgemisch, zugesetzt. Besonders geeignete Absorptionsmittel sind auch Octane, Nonane, Decane, Undecane, Dodecane, Tridecane, Tetradeccane, Pentadecane, Hexadecane, Heptadecane und Octadecane, wobei sich insbesondere Tetradeccane als besonders geeignet erwiesen haben. Günstig ist es, wenn das verwendete Absorptionsmittel einerseits den oben genannten Siedepunkt erfüllt, andererseits gleichzeitig aber ein nicht zu hohes Molekulargewicht aufweist. Mit Vorteil beträgt das Molekulargewicht des Absorptionsmittels = 300 g/mol. Geeignet sind auch die in DE-A 33 13 573 beschriebenen Paraffinöle mit 8 bis 6 Kohlenstoffatomen. Beispiele für geeignete Handelsprodukte sind von der Firma Haltermann vertriebene Produkte wie Halpasole i, wie Halpasol 250/340 i und Halpasol 250/275 i, sowie Druckfarbenöle unter den Bezeichnungen PKWF und Printosol.

[0108] Die Durchführung der Absorption unterliegt keinen besonderen Beschränkungen. Es können alle dem Fachmann gängigen Verfahren und Bedingungen eingesetzt werden. Vorzugsweise wird das Gasgemisch bei einem Druck von 1 bis 50 bar, bevorzugt 2 bis 20 bar, stärker bevorzugt 5 bis 10 bar, und einer Temperatur von 0 bis 10°C, insbesondere von 30 bis 50°C, mit dem Absorptionsmittel in Kontakt gebracht. Die Absorption kann sowohl in Kolonnen als auch in Quenchapparaten vorgenommen werden. Dabei kann im Gleichstrom oder im Gegenstrom gearbeitet werden. Geeignete Absorptionskolonnen sind zum Beispiel Bodenkolonnen (mit Glocken- und/oder Siebböden), Kolonnen mit strukturierten Packungen (zum Beispiel Blechpackungen mit einer spezifischen Oberfläche von 100 bis 500 m²/m³, zum Beispiel Mellapak® 250 Y) und Füllkörperkolonnen (zum Beispiel mit Raschig-Füllkörpern gefüllte). Es können aber auch Riesel- und Sprühtürme, Graphitblockabsorber, Oberflächenabsorber wie Dickschicht- und Dünnschichtabsorber sowie Tellerwäscher, Kreuzschleierwäscher und Rotationswäscher verwendet werden. Zudem kann es günstig sein, die Absorption in einer Blasensäule mit und ohne Einbauten stattfinden zu lassen.

[0109] Die Abtrennung des Propan und Propens von dem Absorptionsmittel kann durch Strippung, Entspannungsverdampfung (Flashen) und/oder Destillation erfolgen.

[0110] Die Abtrennung des Propan und Propens von dem Absorptionsmittel erfolgt vorzugsweise durch Strippen und/oder Desorption. Die Desorption kann in üblicher Weise über eine Druck- und/oder Temperaturänderung durchgeführt werden, vorzugsweise bei einem Druck von 0,1 bis 10 bar, insbesondere 1 bis 5 bar, stärker bevorzugt 1 bis 3 bar, und einer Temperatur von 0 bis 200°C, insbesondere 20 bis 100°C, stärker bevorzugt 30 bis 50°C. Ein für die Strippung geeignetes Gas ist beispielsweise Wasserdampf, bevorzugt sind jedoch insbesondere Sauerstoff-/Stickstoffmischungen, beispielsweise Luft. Bei der Verwendung von Luft beziehungsweise Sauerstoff-/Stickstoffmischungen, bei denen der Sauerstoffgehalt über 10 Vol.-% liegt, kann es sinnvoll sein, vor oder während des Strippprozesses ein Gas zuzusetzen, das den Explosionsbereich reduziert. Besonders geeignet dafür sind Gase mit einer spezifischen Wärmekapazität >29 J/mol · K bei 20°C, wie zum Beispiel Methan, Ethan, Propan, Propen, Butan, Hexan, Benzol, Methanol, Ethanol, sowie Ammoniak, Kohlendioxid, und Wasser. Besonders geeignet für die Strippung sind auch Blasensäulen mit und ohne Einbauten.

[0111] Die Abtrennung des Propanes und Propens von dem Absorptionsmittel kann auch über eine Destillation erfolgen, wobei die dem Fachmann geläufigen Kolonnen mit Packungen, Füllkörpern oder entsprechenden Einbauten verwendet werden können. Bevorzugte Bedingungen bei der Destillation sind ein Druck von 0,01 bis 5 bar, insbesondere 0,1 bis 4 bar, stärker bevorzugt 1 bis 3 bar, und eine Temperatur (im Sumpf) von 50 bis 300°C, insbesondere 150 bis 250°C.

[0112] Ein durch Strippen aus dem Absorptionsmittel gewonnenes Produktgasgemisch A' kann vor seiner Verwendung zur Beschickung der Reaktionszone B noch einer weiteren Verfahrensstufe zugeführt werden, um z. B. die Verluste an mitgestripptem Absorptionsmittel zu reduzieren und die Reaktionszone B so gleichzeitig vor Absorptionsmittel zu schützen. Eine solche Abtrennung des Absorptionsmittels kann nach allen dem Fachmann bekannten Verfahrensschritten erfolgen. Eine im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens bevorzugte Ausführungsform einer solchen Abtrennung ist z. B. das Quenchen des Ausgangsstromes aus der Strippvorrichtung mit Wasser. In diesem Fall wird das Absorptionsmittel aus diesem beladenen Ausgangsstrom mit Wasser herausgewaschen. Diese Wäsche beziehungsweise das Quenchen kann z. B. am Kopf einer Desorptionskolonne über einem Flüssigkeits-Fangboden durch Gegenströmen von Wasser oder in einem eigenen Apparat erfolgen.

[0113] Zur Unterstützung des Trenneffektes können im Quenchraum die Quenchoberfläche vergrößernde Einbauten installiert werden, wie sie dem Fachmann von Rektifikationen, Absorptionen und Desorptionen her bekannt sind.

[0114] Wasser ist insofern ein bevorzugtes Waschmittel, da es in der nachfolgenden Reaktionszone B normalerweise nicht stört. Nachdem das Wasser das Absorptionsmittel aus dem mit Propan und Propen beladenen Ausgangsstrom herausgewaschen hat, kann das Wasser/Absorptionsmittel-Gemisch einer Phasentrennung D zugeführt und der behandelte Ausgangsstrom als ein Produktgasgemisch A' der Reaktionszone B zugeführt werden.

[0115] Sowohl das C₃-frei gestrippte Absorptionsmittel als auch das in der Phasentrennung rückgewonnene Absorptionsmittel können für den Absorptionszweck wiederverwendet werden.

[0116] Das Produktgasgemisch A oder das aus selbigem erzeugte Produktgasgemisch A' kann nun in an sich bekannter Weise zur Beschickung einer heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein und/oder Acrylsäure mit einem Beschickungsgasgemisch A" eingesetzt werden. Als Oxidationsmittel kann dabei reiner molekularer Sauerstoff, Luft oder mit Sauerstoff angereicherte Luft zugesetzt werden.

[0117] Häufig wird man beim erfindungsgemäßen Verfahren die Zusammensetzung des Beschickungsgasgemisches A" unter Mitverwendung des Produktgasgemisches A' so einstellen, dass es die nachfolgenden molaren Verhältnisse erfüllt:

Propan : Propen : N₂ : O₂ : H₂O : sonstige

= 0,5 bis 20 : 1 : 0,1 bis 40 : 0,1 bis 10 : 0 bis 20 : 0 bis 1.

Mit Vorteil betragen die vorgenannten molaren Verhältnisse erfindungsgemäß

= 2 bis 10 : 1 : 0,5 bis 20 : 0,5 bis 5 : 0,01 bis 10 : 0 bis 1.

Günstig ist es auch, wenn die vorgenannten molaren Verhältnisse erfindungsgemäß

= 3 bis 6 : 1 : 1 bis 10 : 1 bis 3 : 0,1 bis 2 : 0 bis 0,5 betragen.

[0118] Prinzipiell läuft die heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation von Propylen zu Acrylsäure mit molekularem Sauerstoff in zwei längs der Reaktionskoordinate aufeinanderfolgenden Schritten ab, von denen der erste zum

Acrolein und der zweite vom Acrolein zur Acrylsäure führt.

[0119] Dieser Reaktionsablauf in zwei zeitlich aufeinanderfolgenden Schritten eröffnet in an sich bekannter Weise die Möglichkeit, die Reaktionszone B des erfindungsgemäßen Verfahrens in zwei hintereinander angeordneten Oxidationszonen auszuführen, wobei in jeder der beiden Oxidationszonen der zu verwendende oxidische Katalysator in optimierender Weise angepaßt werden kann. So wird für die erste Oxidationszone (Propylen → Acrolein) in der Regel ein Katalysator auf der Basis von die Elementkombination Mo-Bi-Fe enthaltenden Multimetalloxiden bevorzugt, während für die zweite Oxidationszone (Acrolein → Acrylsäure) normalerweise Katalysatoren auf der Basis von die Elementkombination Mo-V enthaltenden Multimetalloxiden bevorzugt werden.

[0120] Entsprechende Multimetalloxidkatalysatoren für die beiden Oxidationszonen sind vielfach vorbeschrieben und dem Fachmann wohl bekannt. Beispielsweise verweist die EP-A 253 409 auf Seite 5 auf entsprechende US-Patente.

[0121] Günstige Katalysatoren für die beiden Oxidationszonen offenbaren auch die DE-A 44 31 957 und die DE-A 44 31 949. Dieses gilt insbesondere für jene der allgemeinen Formel I in den beiden vorgenannten Schriften. In der Regel wird das Produktgemisch aus der ersten Oxidationszone ohne Zwischenbehandlung in die zweite Oxidationszone überführt.

[0122] Die einfachste Realisierungsform der beiden Oxidationszonen bildet daher ein Rohrbündelreaktor innerhalb dessen sich die Katalysatorbeschickung längs der einzelnen Kontaktrohre mit Beendigung des ersten Reaktionsschrittes entsprechend ändert (derartige als Reaktionszone B erfindungsgemäß geeignete Propylenpartialoxidationen lehren z. B. die EP-A 911313, die EP-A 979813, die EP-A 990636 und die DE-A 28 30 765). Gegebenenfalls wird dabei die Beschickung der Kontaktrohre mit Katalysator durch eine Inertschüttung unterbrochen.

[0123] Vorzugsweise werden die beiden Oxidationszonen jedoch in Form zweier hintereinander geschalteter Rohrbündelsysteme realisiert. Diese können sich in einem Reaktor befinden, wobei der Übergang von einem Rohrbündel zum anderen Rohrbündel von einer nicht im Kontaktrohr untergebrachten (zweckmäßigerweise begehbaren) Schüttung aus Inertmaterial gebildet werden. Während die Kontaktrohre in der Regel von einem Wärmeträger umspült werden, erreicht dieser eine wie vorstehend beschrieben angebrachte Inertschüttung nicht. Mit Vorteil werden daher die beiden Kontaktrohrbündel in räumlich voneinander getrennten Reaktoren untergebracht. In der Regel befindet sich dabei zwischen den beiden Rohrbündelreaktoren ein Zwischenkühler, um eine gegebenenfalls erfolgende Acroleinnachverbrennung im Produktgasgemisch, das die erste Oxidationsstufe verläßt, zu mindern. Anstelle von Rohrbündelreaktoren können auch Plattenwärmetauscherreaktoren mit Salz- und/oder Siedekühlung, wie sie z. B. die DE-A 199 29 487 und die DE-A 199 52 964 beschreiben, eingesetzt werden.

[0124] Die Reaktionstemperatur in der ersten Oxidationszone liegt in der Regel bei 300 bis 450°C, bevorzugt bei 320 bis 390°C. Die Reaktionstemperatur in der zweiten Oxidationszone liegt in der Regel bei 200 bis 300°C, häufig bei 220 bis 290°C. Der Reaktionsdruck beträgt in beiden Oxidationszonen zweckmäßig 0,5 bis 5, vorteilhaft 1 bis 3 atm. Die Belastung (Nl/l · h) der Oxidationskatalysatoren mit Reaktionsgas beträgt in beiden Oxidationszonen häufig 1500 bis 2500 h⁻¹ bzw. bis 4000 h⁻¹. Die Belastung mit Popen kann dabei bei 100 bis 200 und mehr Nl/l · h liegen.

[0125] Prinzipiell können die beiden Oxidationszonen beim erfindungsgemäßen Verfahren so gestaltet werden, wie

es z. B. in der DE-A 198 37 517, der DE-A 199 10 506, der DE-A 199 10 508 sowie der DE-A 198 37 519 beschrieben ist. Üblicherweise wird die externe Temperierung in den beiden Oxidationszonen, gegebenenfalls in Mehrzonenreaktorsystemen, in an sich bekannter Weise an die spezielle Reaktionsgasgemischzusammensetzung sowie Katalysatorbeschickung angepaßt.

[0126] Der für die erfindungsgemäß erforderliche Reaktionszone B als Oxidationsmittel insgesamt benötigte molekulare Sauerstoff kann dem Beschickungsgasgemisch der Reaktionszone B in seiner Gesamtmenge vorab zugegeben werden. Selbstverständlich kann aber auch nach der ersten Oxidationszone mit Sauerstoff ergänzt werden.

[0127] Vorzugsweise wird in der ersten Oxidationszone ein molares Verhältnis Propylen : molekularer Sauerstoff von 1 : 1 bis 3, häufig 1 : 1,5 bis 2 eingestellt. Ähnliche numerische Werte eignen sich für das molare Verhältnis Acrolein : molekularer Sauerstoff in der zweiten Oxidationszone (1 : 0,5 bis 1,5 wäre bevorzugt).

[0128] In beiden Oxidationszonen wirkt sich ein Überschuß an molekularem Sauerstoff in der Regel vorteilhaft auf die Kinetik der Gasphasenoxidation aus. Im Unterschied zu den Verhältnissen in der erfindungsgemäß anzuwendenden Reaktionszone A werden die thermodynamischen Verhältnisse durch das molare Reaktandenverhältnis im wesentlichen nicht beeinflußt, da die heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation des Propylens zu Acrylsäure kinetischer Kontrolle unterliegt. Prinzipiell kann daher z. B. in der ersten Oxidationszone auch das Propylen gegenüber dem molekularen Sauerstoff im molaren Überschuß vorgelegt werden. In diesem Fall kommt dem überschüssigen Propylen faktisch die Rolle eines Verdünnungsgases zu.

[0129] Prinzipiell ist die heterogen katalysierte Gasphasen-Partialoxidation von Propylen zu Acrylsäure aber auch in einer einzigen Oxidationszone realisierbar. In diesem Fall erfolgen beide Reaktionsschritte in einem Oxidationsreaktor der mit einem Katalysator beschickt ist, der die Umsetzung beider Reaktionsschritte zu katalysieren vermag. Selbstredend kann sich auch die Katalysatorbeschickung innerhalb der Oxidationszone längs der Reaktionskoordinate kontinuierlich oder abrupt ändern. Natürlich kann bei einer Ausführungsform der erfindungsgemäß anzuwendenden Reaktionszone B in Gestalt zweier hintereinandergeschalteter Oxidationszonen aus dem das die erste Oxidationszone verlassenden Produktgasgemisch in selbigem enthaltenes, in der ersten Oxidationszone als Nebenprodukt entstandenes, Kohlenoxid und Wasserdampf bei Bedarf vor der Weiterleitung in die zweite Oxidationszone teilweise oder vollständig abgetrennt werden. Vorzugsweise wird man erfindungsgemäß eine Verfahrensweise wählen, die solch einer Abtrennung nicht bedarf.

[0130] Als Quelle für den in der Reaktionszone B benötigten molekularen Sauerstoff, der dem Produktgasgemisch A bzw. A' vor dessen Verwendung zur Beschickung der Reaktionszone B zugemischt wird, kommen sowohl reiner molekularer Sauerstoff als auch mit Inertgas wie CO₂, CO, Edelgasen, N₂ und/oder gesättigten Kohlenwasserstoffen verdünnter molekularer Sauerstoff in Betracht.

[0131] In zweckmäßiger Weise wird man wenigstens zur Deckung eines Teilbedarfs an molekularem Sauerstoff Luft als Sauerstoffquelle verwenden.

[0132] Mit Vorteil wird beim erfindungsgemäßen Verfahren das Produktgasgemisch A' im wesentlichen nur aus Propan und Propylen bestehen (der Anteil an davon verschiedenen Bestandteilen beträgt zweckmäßig ≤ 5 Vol.-% bzw. ≤ 2 Vol.-%) und als Quelle für molekularen Sauerstoff für die nachfolgende Reaktionszone B wird ausschließlich Luft verwendet, die in der Regel komprimiert (typisch 2–3 bar)

und dabei erwärmt (typisch 130°C–180°C) zugegeben wird. [0133] Durch Zudosieren von kalter Luft zu heißem Produktgasgemisch A' kann im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens auch auf direktem Weg eine Abkühlung des Produktgasgemisches A' bewirkt werden.

[0134] Ist Acrolein das Zielprodukt, wird man in der Reaktionszone B die zweite Oxidationszone in zweckmäßiger Weise nicht mehr anwenden.

[0135] Das die erfindungsgemäß anzuwendende Reaktionszone B verlassende Produktgasgemisch B ist in der Regel im wesentlichen zusammengesetzt aus dem Zielprodukt Acrolein oder Acrylsäure oder dessen Gemisch mit Acrolein, nicht umgesetztem molekularem Sauerstoff, Propan, nicht umgesetztem Propen, molekularem Stickstoff, als Nebenprodukt entstandenem und/oder als Verdünnungsgas mitverwendetem Wasserdampf, als Nebenprodukt und/oder als Verdünnungsgas mitverwendeten Kohlenoxiden, sowie geringen Mengen sonstiger niederer Aldehyde, niederer Alkancarbonsäuren (z. B. Essigsäure, Ameisensäure und Propionsäure) sowie Maleinsäureanhydrid, Benzaldehyd, Kohlenwasserstoffe und anderer inerter Verdünnungsgase.

[0136] Das Zielprodukt kann aus dem Produktgasgemisch B in an sich bekannter Weise abgetrennt werden (z. B. durch partielle Kondensation der Acrylsäure oder durch Absorption von Acrylsäure in Wasser oder in einem hochsiedenden hydrophoben organischen Lösungsmittel oder durch Absorption von Acrolein in Wasser oder in wäßrigen Lösungen niederer Carbonsäuren sowie anschließende Aufarbeitung der Absorbate; alternativ kann das Produktgasgemisch B auch fraktioniert kondensiert werden; vgl. z. B. EP-A 117146, DE-A 43 08 087, DE-A 43 35 172, DE-A 44 36 243, DE-A 199 24 532 sowie DE-A 199 24 533).

[0137] Nicht umgesetztes Propylen und/oder Acrolein werden gegebenenfalls gleichfalls abgetrennt und in die Reaktionszone B rückgeführt.

[0138] Ansonsten können die von Acrylsäure und Acrolein verschiedenen wesentlichen Bestandteile des nach der Zielproduktabtrennung verbleibenden Restgases je nach Bedarf und verwendetem Dehydrierkatalysator jeweils für sich abgetrennt und/oder mit dem Propan als Kreisgas (Rückführstrom) in die Reaktionszone A rückgeführt werden, um dort, wie beschrieben, den Dehydrierumsatz zu beeinflussen. Selbstverständlich kann aber auch das nicht umgesetzte Propan im Gemisch mit dem nicht umgesetzten Propylen für sich (als Rückführstrom) in die Reaktionszone A rückgeführt werden. Bei kontinuierlicher Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt so eine kontinuierliche Umsetzung von Propan zu Acrylsäure und/oder Acrolein.

[0139] Die Abtrennung von Propan und Propen aus dem nach der Zielproduktabtrennung verbleibenden Restgas (es enthält in der Regel O₂, CO, CO₂, H₂O, N₂, Edelgase sowie sonstige niedere Aldehyde, niederer Alkancarbonsäuren (z. B. Essigsäure, Ameisensäure und Propionsäure) sowie Maleinsäureanhydrid, Benzaldehyd und Kohlenwasserstoffe) kann, wie bereits beschrieben, durch Absorption mit nachfolgender Desorption und/oder Strippung (sowie Absorptionsmittelwiederverwendung) in einem hochsiedenden hydrophoben organischen Lösungsmittel erfolgen. Weitere Trennmöglichkeiten sind Adsorption, Rektifikation und partielle Kondensation.

[0140] Bei Verwendung von Dehydrierkatalysatoren, die gegenüber Sauerstoff oder Sauerstoff enthaltenden Verbindungen empfindlich sind, wird man diese Oxygenate vor einer Rückführung von Kreisgas in die Stufe A aus dem Kreisgas abtrennen. Eine solche Sauerstoffabtrennung kann auch sinnvoll sein um eine Oxidation des Propanes in der Dehydrierstufe A zu vermeiden. Die Dehydrierkatalysatoren der DE-A 199 37 107 sind nicht empfindlich gegen Oxyge-

nate (insbesondere jene gemäß Beispiel 1 bis 4 der DE-A).

[0141] Eine andere Abtrennmöglichkeit bietet, wie gleichfalls bereits erwähnt, die fraktionierte Destillation. Vorzugsweise wird eine fraktionierte Druckdestillation bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Der anzuwendende Druck kann z. B. 10 bis 100 bar betragen.

[0142] Als Rektifikationskolonnen können Füllkörperkolonnen, Bodenkolonnen oder Packungskolonnen eingesetzt werden. Als Bodenkolonnen eignen sich solche mit Dual-Flow-Böden, Glockenböden oder Venturböden. Das Rücklaufverhältnis kann z. B. 1 bis 10 betragen. Andere Trennmöglichkeiten bilden z. B. Druckextraktion, Druckwechseladsorption, Druckwäsche, partielle Kondensation und Druckextraktion.

[0143] Selbstverständlich kann erfindungsgemäß, z. B. dann, wenn nach der Reaktionszone A eine Abtrennung von Nebenkomponten integriert ist, auch die Gesamtmenge an Restgas (als Rückführstrom) in die Reaktionszone A rückgeführt werden. In diesem Fall kann sich der Auslaß für von Propan, Propen und molekularem Sauerstoff verschiedene Gasbestandteile ausschließlich zwischen dem Produktgasgemisch A und dem Produktgasgemisch A' befinden.

[0144] Selbstredend kann ein weiterer Auslaß nach der Zielproduktabtrennung eingerichtet sein. Falls das in die Propandehydrierung rückgeführte Kreisgas Kohlenmonoxid enthält, kann dieses, bevor mit frischem Propan ergänzt wird, katalytisch zu CO₂ verbrannt werden. Die dabei freigesetzte Reaktionswärme kann zum Aufheizen auf die Dehydrierungstemperatur Anwendung finden.

[0145] Eine katalytische Nachverbrennung von im Restgas enthaltenem CO zu CO₂ kann auch dann empfehlenswert sein, wenn eine Abtrennung der Kohlenoxide aus dem Restgas vor dessen Rückführung als Kreisgas in die Propandehydrierung angestrebt wird, läßt sich doch CO₂ vergleichsweise einfach abtrennen (z. B. durch Wäsche mit einer basischen Flüssigkeit).

[0146] Natürlich kann auch so verfahren werden, daß man einen Teil des Restgases unverändert in die Propandehydrierung rückführt und nur aus dem verbliebenen Teil Propan und Propen im Gemisch abtrennt und ebenfalls in die Propandehydrierung und/oder in die Reaktionszone B rückführt. Im letzteren Fall vereint man den verbliebenen Teil des Restgases zweckmäßigerweise mit dem Produktgasgemisch A bzw. A'.

[0147] Im Rahmen einer fraktionierten Destillation des Restgases kann die Trennlinie z. B. so gelegt werden, daß im Auftriebsteil der Rektifikationskolonne im wesentlichen alle diejenigen Bestandteile abgetrennt werden und am Kopf der Kolonne abgezogen werden können, deren Siedepunkt tiefer als der Siedepunkt von Propen liegt. Diese Bestandteile werden in erster Linie die Kohlenoxide CO und CO₂ sowie nicht umgesetzter Sauerstoff und Ethylen sowie Methan und N₂ sein.

[0148] Als erfindungsgemäß wesentlich sei nochmals festgehalten, dass das im Normalbetrieb in die Reaktionszone A rückgeführte, Propan enthaltende, Restgas während einer Nichtbetriebsphase in der Reaktionszone A wenigstens teilweise (im Fall eines einzigen Reaktors A vorzugsweise vollständig) auf anderem Weg als über die Reaktionszone A in die Reaktionszone B rückgeführt wird und man gleichzeitig den Propenausfall aus einer anderen Quelle wenigstens teilweise und bevorzugt vollständig ergänzt.

[0149] Sowohl diese Ergänzung als auch die Rückführung erfolgen in diesem Fall vorzugsweise so, dass für den Fall, dass im Normalbetrieb nach der Reaktionszone A eine Abtrennvorrichtung integriert ist, auch diese Ergänzung und diese Rückführung während dieser Nichtbetriebsphase diese Abtrennvorrichtung durchlaufen müssen. Selbstredend kann

sowohl diese Ergänzung als auch diese Rückführung auch hinter der Abtrennvorrichtung erfolgen.

[0150] Häufig wird das erfindungsgemäße Verfahren im Fall der Acrylsäureherstellung aus Propan so durchgeführt, daß im Produktgasgemisch B wenigstens 70 mol-%, vorzugsweise wenigstens 80 mol-% des in den verschiedenen Reaktionszonen insgesamt zugeführten molekularen Sauerstoff umgesetzt worden sind.

[0151] Vorzugsweise wird dabei in der zweiten Oxidationszone der Reaktionszone B bei einem molaren Acrolein : molekularem Sauerstoff : Wasserdampf : Propan : molekularem Stickstoff : sonstige Verdünnungsgase-Verhältnis von 1 : 0,5 bis 1,5 : 0,1 bis 2 : 0,5 bis 6 : 1 bis 10 : 0 bis 5 gearbeitet.

[0152] Dabei ist es von Vorteil, wenn in der ersten Oxidationszone der Reaktionszone B Multimetalloxidkatalysatoren verwendet werden, die jenen der allgemeinen Formel I oder II oder III aus der DE-A 199 10 506 entsprechen und wenn in der zweiten Oxidationszone der Reaktionszone B Multimetalloxidkatalysatoren verwendet werden, die jenen der allgemeinen Formel I oder I' oder II aus der DE-A 199 10 508 entsprechen.

[0153] Als erfindungsgemäß geeignete Katalysatorgeometrien kommen dabei für die erste bzw. zweite Oxidationszone diejenigen in Betracht, die die DE-A 199 10 506 bzw. die DE-A 199 10 508 empfehlen.

[0154] Ferner können dabei die für die Reaktionszone B empfohlenen Rohrbündelreaktoren, was die Stromführung von Reaktionsgas und Temperiermedium (z. B. Salzbad) anbetrifft, sowohl im Gleichstrom als auch im Gegenstrom betrieben werden. Selbstredend können auch Querstromführungen überlagert werden. Besonders günstig ist eine mäanderförmige Führung des Temperiermediums um die Kontaktröhre herum, die über den Reaktor betrachtet wiederum im Gleichstrom oder im Gegenstrom zum Reaktionsgasgemisch erfolgen kann.

[0155] In der Regel werden für die Reaktionszone A Reaktoren mit passivierten Innenwandungen eingesetzt. Die Passivierung kann z. B. dadurch erfolgen, daß auf die Innenwandung vorab der Dehydrierung gesintertes Aluminiumoxid aufgebracht wird.

[0156] Sie kann aber auch in situ durch Zusatz geringer Mengen passivierender Hilfsstoffe (z. B. Sulfide) zum Reaktionsgasgemisch bewirkt werden.

[0157] Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann bevorzugt, wenn ein Produktgemisch A' angewandt wird, das im wesentlichen nur wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A und wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A' enthält. Selbstverständlich kann zur Nebenkompontenabtrennung beim erfindungsgemäßen Verfahren auch ein purge-Strom eingesetzt werden.

Beispiele

[0158] Die dieser Schrift beiliegende Fig. 1 zeigt schematisch eine erfindungsgemäße Verfahrensweise im Normalbetrieb. Die Reaktionszone A soll nur einen Reaktor A umfassen.

[0159] Die dieser Schrift beiliegende Fig. 2 zeigt eine zur Fig. 1 gehörende erfindungsgemäße Nichtbetriebsphase. Dabei stehen die Ziffern für:

1 = frischer paraffinischer Kohlenwasserstoff A und gegebenenfalls sonstige für die Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung verwendete Ausgangsstoffe;

2 = Reaktionszone A (für Oxidehydrierung und/oder Dehydrierung);

3 = Produktgasgemisch A, enthaltend paraffinischen Kohlenwasserstoff A und olefinischen Kohlenwasserstoff A';

- 4 = gegebenenfalls mitverwendete Abtrennzone zur Abtrennung von von paraffinischem Kohlenwasserstoff A und olefinischem Kohlenwasserstoff A' verschiedenen NebenkompONENTEN;
 5 = in der Abtrennzone 4 gegebenenfalls abgetrennte NebenkompONENTEN;
 6 = in Abhängigkeit einer Anwendung von 4 entweder Produktgemisch A oder Produktgemisch A';
 16 = Beschickungsgemisch der Reaktionszone B;
 15 = zusätzlich zum Produktgemisch A oder Produktgemisch A' für die Herstellung von 16 erforderliche Ausgangsstoffe (z. B. molekularer Sauerstoff);
 7 = Reaktionszone B;
 8 = Produktgemisch B;
 9 = Zielproduktabtrennung aus Produktgemisch B;
 10 = Zielprodukt;
 11 = paraffinischen Kohlenwasserstoff A enthaltendes Restgemisch;
 12 = gegebenenfalls angewandte Abtrennvorrichtung für von paraffinischem Kohlenwasserstoff A verschiedene NebenkompONENTEN;
 13 = gegebenenfalls abgetrennte Nebenprodukte;
 14 = paraffinischen Kohlenwasserstoff A enthaltender Rückführstrom;
 17 = aus anderer Quelle als Reaktionszone A stammender olefinischer Kohlenwasserstoff A'.
[0160] Die dieser Schrift beiliegende Fig. 3 zeigt schematisch eine erfindungsgemäße Verfahrensweise im Normalbetrieb. Die Reaktionszone A soll mehr als einen Reaktor A umfassen.
[0161] Die dieser Schrift beiliegende Fig. 4 zeigt eine zur Fig. 3 gehörende erfindungsgemäße Nichtbetriebsphase. Identische Ziffern haben die gleiche Bedeutung wie in den Fig. 1 und 2. Im übrigen stehen die nachfolgenden Ziffern für:
 1' = eine dem Nichtbetriebsanteil in der Reaktionszone A entsprechend geringere Menge an frischem paraffinischem Kohlenwasserstoff A und an gegebenenfalls sonstigen für die Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung verwendeten Ausgangsstoffen;
 3' = reduzierte Menge an Produktgasgemisch A, enthaltend paraffinischen Kohlenwasserstoff A und olefinischen Kohlenwasserstoff A';
 17 = aus anderer Quelle als Reaktionszone A stammender olefinischer Kohlenwasserstoff A', der die Minderproduktion in 2 kompensiert;
 14' = entsprechend dem Nichtbetriebsanteil in 2 verminderte Menge an paraffinischem Kohlenwasserstoff A enthaltendem Rückführstrom;
 14'' = der Anteil des den paraffinischen Kohlenwasserstoff A enthaltenden Rückführstroms, der dem Nichtbetriebsanteil in 2 entspricht ($14' + 14'' \approx 14$).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von partiellen Oxidationsprodukten und/oder partiellen Ammoxidationsprodukten wenigstens eines olefinischen Kohlenwasserstoffs A', bei dem man
 - A) in einer ersten Reaktionszone A wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A einer partiellen Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung unter Bildung eines Produktgemisches A, das eine nicht umgesetzte Menge des wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A und wenigstens einen durch die partielle Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung gebildeten olefinischen Kohlenwasserstoff A' enthält, unterwirft,

B) aus dem Produktgemisch A von den darin enthaltenen, von dem wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A und dem wenigstens einen olefinischen Kohlenwasserstoff A' verschiedenen Bestandteilen gegebenenfalls in einer Abtrennzone eine Teil- oder die Gesamtmenge unter Erhalt eines Produktgemisches A' abtrennt und entweder das Produktgemisch A oder das Produktgemisch A' zur Beschickung einer Oxidations- und/oder Ammoxidationszone B verwendet und in der Oxidations- und/oder Ammoxidationszone B wenigstens den wenigstens einen olefinischen Kohlenwasserstoff A' einer partiellen Oxidation- und/oder Ammoxidation unter Bildung eines Produktgemisches B, das als Zielprodukt wenigstens ein partielles Oxidations- und/oder Ammoxidationsprodukt B des wenigsten einen olefinischen Kohlenwasserstoff A' enthält, unterwirft,

C) aus dem Produktgemisch B in einer Aufarbeitungszone C Zielprodukt abtrennt und von dem im Produktgemisch B enthaltenen, nicht umgesetzten wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A wenigstens eine Teilmenge als paraffinischen Rückführkohlenwasserstoff A in die Reaktionszone A zurückführt und

D) von Zeit zu Zeit in einer Nichtbetriebsphase wenigstens eine Teilmenge der Reaktionszone A nicht zum Zweck der partiellen Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung des wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A betreibt, dadurch gekennzeichnet, dass man während der Nichtbetriebsphase der wenigstens einen Teilmenge der Reaktionszone A die Oxidations- und/oder Ammoxidationszone B weiter betreibt und dabei den mit der Nichtbetriebsphase verbundenen Produktionsausfall an dem wenigstens einen olefinischen Kohlenwasserstoff A' dadurch wenigstens teilweise kompensiert, dass man der Oxidations- und/oder Ammoxidationszone B wenigstens einen aus einer anderen Quelle als der Reaktionszone A stammenden olefinischen Kohlenwasserstoff A' und gegebenenfalls einen oder mehrere aus einer anderen Quelle als der Reaktionszone A stammenden paraffinischen Kohlenwasserstoff A zuführt und von dem dann im Produktgemisch B der Oxidations- und/oder Ammoxidationszone B befindlichen wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A wenigstens eine Teilmenge als paraffinischen Rückführkohlenwasserstoff A nicht über die Reaktionszone A in die Oxidations- und/oder Ammoxidationszone B rückführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionszone A nur einen Reaktor A zur partiellen Dehydrierung und/oder Oxidehydrierung umfasst.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man den wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A in dem einen Reaktor A einer heterogen katalysierten partiellen Dehydrierung unterwirft.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der wenigsten eine paraffinische Kohlenwasserstoff A Propan und der wenigstens eine olefinische Kohlenwasserstoff A' Propylen ist.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, da-

durch gekennzeichnet, dass aus dem Produktgemisch A von den darin enthaltenen, von dem wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A und dem wenigstens einen olefinischen Kohlenwasserstoff A' verschiedenen, Bestandteilen in einer Abtrennzone wenigstens eine Teilmenge unter Erhalt eines Produktgemisches A' abgetrennt wird.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass aus dem Produktgemisch A von den darin enthaltenen, von dem wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A und dem wenigstens einen olefinischen Kohlenwasserstoff A' verschiedenen, Bestandteilen in einer Abtrennzone im wesentlichen die Gesamtmenge unter Erhalt eines Produktgemisches A' abgetrennt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass man den aus einer anderen Quelle als der Reaktionszone A stammenden olefinischen Kohlenwasserstoff A' der Oxidations- und/oder Ammoxidationszone B so zuführt, dass er auch die Abtrennzone durchläuft.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man von dem im Produktgemisch B der Oxidations- und/oder Ammoxidationszone B befindlichen wenigstens einen paraffinischen Kohlenwasserstoff A die wenigstens eine Teilmenge so unter Ausschluß der Reaktionszone A in die Oxidations- und/oder Ammoxidationszone B rückführt, daß sie auch die Abtrennzone durchläuft.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der aus einer anderen Quelle als der Reaktionszone A stammende olefinische Kohlenwasserstoff A' Propylen der Qualität chemical grade und/oder polymer grade ist.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es ein Verfahren zur Herstellung von Acrolein und/oder Acrylsäure ist.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

40

45

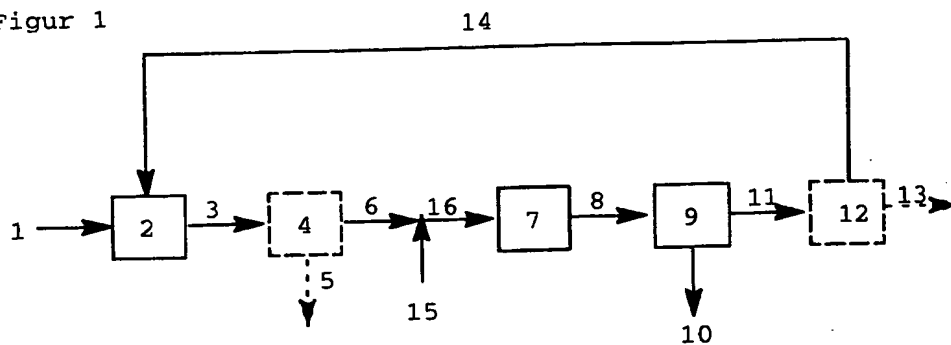
50

55

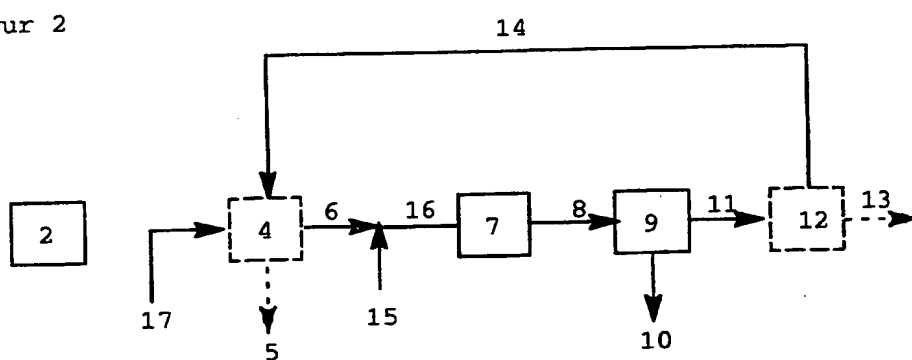
60

65

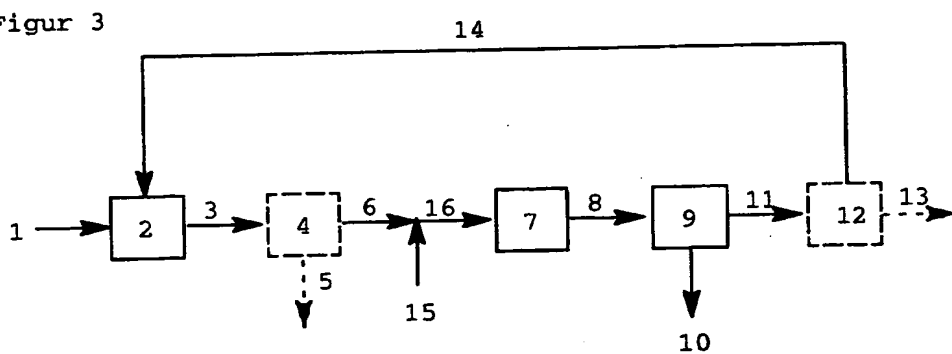
Figur 1



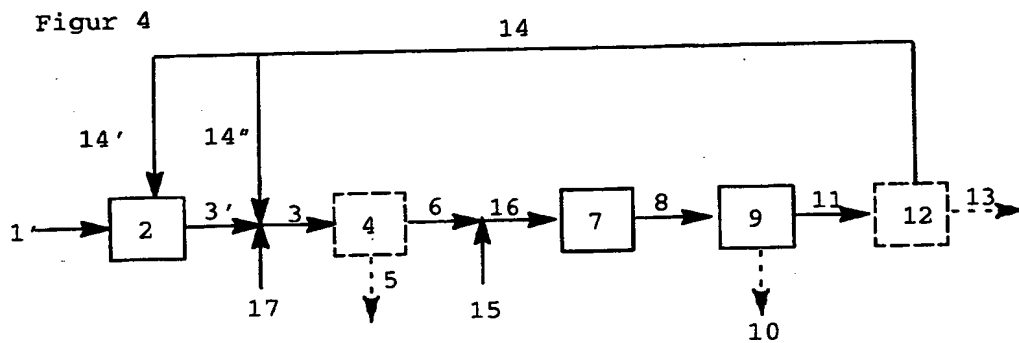
Figur 2



Figur 3



Figur 4



Preparation of partial oxidation products and/or partial ammoxidation products of at least one olefinic hydrocarbon

5 The present invention relates to a process for the preparation of partial oxidation products and/or partial ammoxidation products of at least one olefinic hydrocarbon A', in which

10 A) in a first reaction zone A, at least one paraffinic hydrocarbon A is subjected to a partial dehydrogenation and/or oxydehydrogenation with formation of a product mixture A which contains an unconverted amount of at least one hydrocarbon A and at least one olefinic hydrocarbon A' formed by the partial dehydrogenation and/or oxydehydrogenation,

15

B) a portion or the total amount of the components contained in the product mixture A and differing from the at least one paraffinic hydrocarbon A and the at least one olefinic hydrocarbon A' is separated from said product mixture A, if
20 required in a separation zone, to give a product mixture A', and either the product mixture A or the product mixture A' is used for feeding an oxidation and/or ammoxidation zone B and, in the oxidation and/or ammoxidation zone B, at least the at least one olefinic hydrocarbon A' is subjected to a partial
25 oxidation and/or ammoxidation with formation of a product mixture B which contains, as desired product, at least one partial oxidation and/or ammoxidation product B of the at least one olefinic hydrocarbon A',

30 C) the desired product is separated from the product mixture B in a working-up zone C and at least a portion of the unconverted at least one paraffinic hydrocarbon A contained in the product mixture B is recycled as paraffinic recycle hydrocarbon A into the reaction zone A and

35

D) from time to time, in a nonoperating phase, at least a part of the reaction zone A is not operated for the purpose of the partial dehydrogenation and/or oxydehydrogenation of the at least one paraffinic hydrocarbon A.

40

Partial oxidation products of olefinic hydrocarbons are important intermediates, for example for the preparation of polymers.

In this document, oxydehydrogenation is understood as meaning a
45 dehydrogenation which is forced by the oxygen present and in which no hydrogen is formed in the intermediate stage.

In this document, a paraffinic hydrocarbon is to be understood as meaning a saturated hydrocarbon. In this document, an olefinic hydrocarbon is to be understood as meaning a hydrocarbon which has at least one ethylenically unsaturated double bond (examples are propylene, isobutene and butadiene).

In this document, the paraffinic and the olefinic hydrocarbons contain, as a rule, not more than ten carbon atoms. In this document, the paraffinic and the olefinic hydrocarbons preferably have two, three or four carbon atoms. Preferred paraffinic hydrocarbons in this document are ethane, propane and butanes. In this document, preferred olefinic hydrocarbons are propylene (propene), ethylene (ethene) and butenes. In this document, the preferred partial oxidation and/or ammoxidation products of olefinic hydrocarbons are acrolein, acrylic acid, ethylene oxide, methacrolein, methacrylic acid, propylene oxide, acrylonitrile and methacrylonitrile.

In this document, a complete oxidation of an olefinic hydrocarbon is understood as meaning that all the carbon contained in the olefinic hydrocarbon is converted into oxides of carbon (CO, CO₂). In this document, all reactions of an olefinic hydrocarbon with molecular oxygen which differ therefrom are subsumed under the term partial oxidation. The additional involvement of ammonia in the reaction is referred to as ammoxidation.

It is generally known that numerous key chemicals can be produced by partial oxidation and/or ammoxidation of olefinic hydrocarbons. Examples are the conversion of propylene to acrolein and/or acrylic acid (cf. for example DE-A 2 351 151), the conversion of ethylene to ethylene oxide (cf. for example German Published Application DAS 1,254,137, DE-A 2 159 346, EP-A 372 972 and WO-89/0710), the conversion of butadiene into maleic anhydride (cf. for example DE-A 2 106 796 and DE-A 1 624 921), the conversion of butadiene into vinyloxirane (cf. for example US-A 5 312 931), the conversion of propylene into acrylonitrile (cf. for example DE-A 2 351 151), the conversion of isobutene into methacrolein (cf. for example DE-A 10101695), the conversion of isobutene into methacrylonitrile (cf. for example US-A 3 882 159) and the conversion of propylene into propylene oxide (cf. for example EP-A 372 972).

As a rule, the preparation processes are heterogeneously catalyzed gas-phase oxidations and/or gas-phase ammoxidations. The ammoxidation usually differs from the oxidation because of the presence of ammonia. With a skillful choice of the ammonia

content, the gas-phase oxidation and the ammoxidation of an olefinic hydrocarbon can also be carried out simultaneously in a gas mixture. The oxidizing agent usually used is molecular oxygen, which can be added, for example in pure form or as a mixture with gases substantially inert with respect to the partial oxidation (e.g. air), to the reaction gas starting mixture. As a rule, multimetal oxides are used as catalysts and frequently the reactants molecular oxygen and olefinic hydrocarbon in the reaction gas starting mixture are diluted with an inert gas (e.g. N_2 , H_2O , CO , CO_2 , He and/or Ar, etc.).

However, processes for the liquid-phase partial oxidation and/or liquid-phase partial ammoxidation of olefinic hydrocarbons are also known.

Usually a crude olefinic hydrocarbon which normally contains at least 90%, based on its weight, of olefinic hydrocarbon in addition to secondary components is used as olefinic starting hydrocarbon for the partial oxidations and/or partial ammoxidations evaluated in the prior art. Frequently, the content of olefinic hydrocarbon is even at least 95% or at least 99%, based on its weight.

The isolation of such comparatively pure crude olefinic hydrocarbons is relatively complicated and expensive. It generally starts from paraffinic hydrocarbons and usually comprises at least one purification stage in which unconverted paraffinic hydrocarbon is separated from olefinic hydrocarbon formed, by means of physical methods (cf. for example DE-A 3521458). This separation generally involves high capital costs and, owing to the similarity of olefinic and paraffinic hydrocarbons, is very energy-consumptive. It is therefore usually used only in combination with refinery crackers and steam crackers and is viable only because the predominant amount of the crude olefinic hydrocarbons thus obtained is required in large amounts for subsequent polymerizations on the one hand and on the other hand is associated with a high net product.

The amount of these crude olefinic hydrocarbons used in partial oxidations and/or partial ammoxidations tends to be of minor importance and is virtually a minor secondary stream used as required. As a consequence of this, crude olefinic hydrocarbon produced in this manner has an acceptable raw material price even for partial oxidations and/or partial ammoxidations.

This raw material price could however be significantly reduced if the described separation of paraffinic hydrocarbons and olefinic hydrocarbon formed is dispensed with and the resulting crude olefinic hydrocarbon is used as such for the subsequent partial oxidation and/or partial ammoxidation of the olefinic hydrocarbon. This is possible in principle because paraffinic hydrocarbons are generally substantially inert with respect to partial oxidations and/or partial ammoxidations of olefinic hydrocarbons, particularly those which are heterogeneously catalyzed in the gas phase. This means that they act predominantly as an inert diluent which passes substantially unchanged through the oxidation and/or ammoxidation process. Such a procedure can, however, only be economical when the paraffinic hydrocarbon leaving the partial oxidation and/or partial ammoxidation of the olefinic hydrocarbon is separated from the desired product and then further used for another purpose, as proposed, for example, in EP-A 731 080. On the other hand, recycling to the cracker would not be very expedient and the secondary components accompanying the paraffinic hydrocarbon would in fact usually interfere with the cracker operation.

As a solution to the problem, it has therefore also been proposed to produce the olefinic hydrocarbon required for the partial oxidation and/or ammoxidation by a partial dehydrogenation and/or oxydehydrogenation of a paraffinic hydrocarbon, to separate, if necessary, a portion or the total amount of the components other than the olefinic hydrocarbon present and the remaining paraffinic hydrocarbon from the product mixture and then to use it, containing the olefinic hydrocarbon accompanied by the remaining paraffinic hydrocarbon, for feeding a partial oxidation and/or ammoxidation of the olefinic hydrocarbon. Desired product is then separated from the product mixture of the partial oxidation and/or ammoxidation, and the paraffinic hydrocarbon contained in this product mixture is then recycled at least partly, as paraffinic recycle hydrocarbon, to the dehydrogenation and/or oxydehydrogenation.

The disadvantage of such a procedure is, however, that a dehydrogenation and/or oxydehydrogenation of paraffinic hydrocarbons is as a rule always associated with the production of carbon deposits, which have to be removed from time to time. In order to avoid the necessity of also stopping the partial oxidation and/or ammoxidation in such nonoperating phases, the dehydrogenation and/or oxydehydrogenation is usually carried out using at least two dehydrogenation and/or oxydehydrogenation reactors (which together form a dehydrogenation and/or

oxydehydrogenation zone) whose nonoperating phases are staggered in time.

The disadvantage of such a design variant is, however, that it requires investment in at least two dehydrogenation and/or oxydehydrogenation reactors, with the result that the overall cost-efficiency becomes questionable.

However, partial oxidations and/or ammoxidations of olefinic hydrocarbons are now operated at many locations, the olefinic hydrocarbon originating from another source, as a rule one which also supplies further customers.

PCT/EP/01/06528 proposes, particularly for such a setup, implementing a dehydrogenation and/or oxydehydrogenation as described above as a source of the required olefinic hydrocarbon for the normal operation of the partial oxidation and/or ammoxidation of the olefinic hydrocarbon and, during the nonoperating phase of at least a part of this zone, covering the loss of production of olefinic hydrocarbon from the conventional source. Such a procedure would make it possible to minimize the reactor demand for the dehydrogenation and/or oxydehydrogenation zone. However, the disadvantage of such a procedure is that an olefinic hydrocarbon originating from the conventional sources generally has a substantially lower proportion of paraffinic hydrocarbon than an olefinic hydrocarbon originating from the dehydrogenation and/or oxydehydrogenation zone described above.

As a consequence of this, the plant for partial oxidation and/or ammoxidation (including the plant for working up its product mixture) would constantly depart from its normal steady-state operating point to a substantial extent during the nonoperating phase of at least a part of the dehydrogenation and/or oxydehydrogenation zone, which would require additional costs with respect to regulations.

It is an object of the present invention to provide a procedure which has said disadvantage to a lesser extent, if at all. According to the invention, it has now been found that it is possible, for example, if from the beginning of the nonoperating phase of at least part of the dehydrogenation and/or oxydehydrogenation zone, the paraffinic recycle hydrocarbon intended for this part is at least partly not recycled via the dehydrogenation and/or oxydehydrogenation zone to the oxidation and/or ammoxidation zone and subsequently, within the nonoperating phase, is thus constantly fed in this small recycle loop. Of course, it would also be possible, from the beginning of

the nonoperating phase, to remove a part of the paraffinic recycle hydrocarbon intended for the nonoperating part of the dehydrogenation and/or oxydehydrogenation zone initially through an outlet and in its place to feed a corresponding fresh amount of paraffinic hydrocarbon to the oxidation and/or ammoxidation zone, which fresh amount is subsequently at least partly fed in the small loop.

We have found that this object is achieved by a process for the preparation of partial oxidation products and/or partial ammoxidation products of at least one olefinic hydrocarbon A', in which

- A) in a first reaction zone A, at least one paraffinic hydrocarbon A is subjected to a partial dehydrogenation and/or oxydehydrogenation with formation of a product mixture A which contains an unconverted amount of at least one paraffinic hydrocarbon A and at least one olefinic hydrocarbon A' formed by the partial dehydrogenation and/or oxydehydrogenation,
- B) a portion or the total amount of the components contained in the product mixture A and differing from the at least one paraffinic hydrocarbon A and the at least one olefinic hydrocarbon A' is separated from said product mixture A, if required in a (first) separation zone (separation apparatus), to give a product mixture A', and either the product mixture A or the product mixture A' is used for feeding an oxidation and/or ammoxidation zone B and, in the oxidation and/or ammoxidation zone B, at least the at least one olefinic hydrocarbon A' is subjected to a partial oxidation and/or ammoxidation with formation of a product mixture B which contains, as desired product, at least one partial oxidation and/or ammoxidation product B of the at least one olefinic hydrocarbon A',
- C) the desired product is separated from the product mixture B in a working-up zone C and at least a portion of the unconverted at least one paraffinic hydrocarbon A contained in the product mixture B is recycled as recycle hydrocarbon A (as part of a recycle stream) into the reaction zone A and
- D) from time to time, in a nonoperating phase, at least a part of the reaction zone A is not operated for the purpose of the partial dehydrogenation and/or oxydehydrogenation of the at least one paraffinic hydrocarbon A,

- wherein, during the nonoperating phase of the at least one part of the reaction zone A, the oxidation and/or ammoxidation zone B is further operated and that production loss of the at least one olefinic hydrocarbon A' which is associated with the nonoperating
5. phase is at least partly compensated by feeding at least one olefinic hydrocarbon A' originating from a source other than the reaction zone A and, if required, one or more paraffinic hydrocarbons A originating from a source other than the reaction zone A (a preparation without such a supply of fresh paraffinic
- 10 hydrocarbon A is preferred) to the oxidation and/or ammoxidation zone B and then recycling at least a portion of the at least one paraffinic hydrocarbon A (as a component of the recycle stream) present in the product mixture B of the oxidation and/or ammoxidation zone B, as paraffinic recycle hydrocarbon A, not via
- 15 the reaction zone A (i.e. with exclusion of the reaction zone A), into the oxidation and/or ammoxidation zone B. This means that the last-mentioned recycling is carried out, according to the invention, in such a way that no dehydrogenation and/or oxydehydrogenation is passed through along the return path.
- 20
- If, between the reaction zone A and the reaction zone B, a portion or the total amount of the component contained in the product mixture A and differing from the at least one paraffinic hydrocarbon A and the at least one olefinic hydrocarbon A' is
- 25 separated from said product mixture A in a separation apparatus (separation zone), in the novel process the at least one olefinic hydrocarbon A' originating from a source other than the reaction zone A is preferably fed in such a way that it passes through the separation apparatus (separation zone).
- 30
- Moreover, it is preferable in this case to recycle the portion of the paraffinic recycle hydrocarbon A which is not recycled via the reaction zone A to the reaction zone B (as a component of the recycle stream) into the reaction zone B in a manner such that it
- 35 passes through the abovementioned separation apparatus (separation zone).

- According to the invention, the reaction zone A may comprise two, three, four or more individual reactors for the partial
- 40 dehydrogenation and/or oxydehydrogenation.

- According to the invention, the reaction zone A preferably comprises only one reactor for the partial dehydrogenation and/or oxydehydrogenation.

Furthermore, the novel process is preferably carried out in such a way that, from the beginning of the nonoperating phase of the at least one part of the reaction zone A, at least a half, preferably at least 75%, very particularly preferably all, of that proportion of the at least one paraffinic recycle hydrocarbon A which is intended for said part of the reaction zone A is no longer recycled via the reaction zone A to the oxidation and/or ammoxidation zone B. Since this proportion of the at least one paraffinic recycle hydrocarbon A is substantially inert with respect to the partial oxidation and/or ammoxidation of the at least one olefinic hydrocarbon A', it remains substantially unchanged during the partial oxidation and/or ammoxidation and can therefore be fed in this small loop (the large loop leads via the reaction zone A) until the nonoperating phase of the at least one part of the reaction zone A has ended. In this way, it is possible to maintain substantially completely unchanged the operating state of the partial oxidation and/or ammoxidation, including the required working-up for isolation of the at least one desired product during the nonoperating phase of the at least one part of the reaction zone A.

According to the invention, desired product is thus isolated from the product mixture B in a working-up zone C, a residual product B being obtained (as a rule, the total amount of desired product is isolated). Secondary components contained in the residual product B and differing from the at least one paraffinic hydrocarbon A can then be partly or completely separated from the residual product mixture B, if required in a (further, a second) separation zone (separation stage), a residual product B containing the at least one paraffinic hydrocarbon A being obtained, and thus, during normal operation (i.e. in the absence of a nonoperating phase), either the residual product mixture B as such or the residual product mixture B' can be recycled to the reaction zone A as recycle stream containing at least one paraffinic recycle hydrocarbon A (according to the invention, preferably only the first or the second separation zone is used; preferably, only the first separation zone is used). In comparison, according to the invention, either the residual product mixture B or the residual product mixture B' is then recycled during the nonoperating phase, as recycle stream containing at least one paraffinic recycle hydrocarbon A, at least partly (preferably completely) with exclusion (with bypassing) of the reaction zone A, into the oxidation and/or ammoxidation zone B. This recycling is preferably effected via the first separation zone if such a zone is used.

This means that, if the reaction zone A for carrying out the novel process comprises only one reactor A for the partial dehydrogenation and/or oxydehydrogenation, the novel process is expediently carried out as follows:

5.

In the reactor A, at least one paraffinic hydrocarbon A is subjected to a partial dehydrogenation and/or oxydehydrogenation, resulting in a product mixture A which contains an unconverted amount of the at least one paraffinic hydrocarbon A and at least one olefinic hydrocarbon A' formed by the partial dehydrogenation and/or oxydehydrogenation.

A portion or the total amount of the components contained in the product mixture A and differing from the at least one paraffinic hydrocarbon A and the at least one olefinic hydrocarbon A' is then separated from said product mixture A, if required in a (first) separation apparatus (separation zone), to give a product mixture A', and then either the product mixture A or the product mixture A' is used for feeding an oxidation and/or ammoxidation zone B.

Usually (and this applies very generally to the novel procedure), the feed mixture A" of the oxidation and/or ammoxidation zone B comprises not only the product mixture A or A'. Rather, additional components, for example oxidizing agents, ammonia, inert diluents, etc., are usually introduced into the product mixture A or A' for producing the feed mixture A". Of course, additional olefinic and/or paraffinic hydrocarbons A' and A, respectively, from sources other than the reaction zone A can be introduced into the feed mixture A" in order to produce a particularly preferred composition of the feed mixture A".

In the oxidation and/or ammoxidation zone B (reaction zone B), the at least one olefinic hydrocarbon A' present in the feed mixture A" is then partially oxidized and/or ammoxidized, a product mixture B being obtained. The product mixture B contains, as at least one desired product, at least one partial oxidation and/or ammoxidation product B of the at least one olefinic hydrocarbon A' and the unconverted at least one paraffinic hydrocarbon A.

In a working-up zone C, desired product is then separated from the product mixture B and thereafter at least a portion (preferably at least half, particularly preferably at least 75%, very particularly preferably the total amount) of the unconverted at least one paraffinic hydrocarbon A (recycle hydrocarbon A)

contained in the product mixture B is recycled, as a component of a recycle stream R, into the reactor A.

Of course, the recycle stream R may also contain other components in addition to the at least one paraffinic recycle hydrocarbon A. For example, byproducts from the partial oxydehydrogenation and/or dehydrogenation, byproducts from the partial oxidation and/or ammoxidation, incompletely consumed oxidizing agent, any desired product remaining because of incomplete isolation and any unconverted amounts of the at least one olefinic hydrocarbon A' and impurities of the raw materials used may occur as these other components (secondary components).

Of course, these secondary components can, if required, be also partly or substantially completely separated (in a second separation zone) from the recycle stream R before it is recycled into the reactor A. The recycle stream R is then supplemented by a fresh amount of the at least one paraffinic hydrocarbon A and, if required, further components required for the dehydrogenation and/or oxydehydrogenation and passes again through the production circulation.

If from any point in time the reactor A is no longer operated for a certain period for the purpose of dehydrogenation, according to the invention, from this point in time and for this period, the paraffinic recycle hydrocarbon A would no longer be recycled as part of the recycle stream R into the reaction zone A but at least a part, preferably at least half, more preferably at least 75%, particularly preferably all, of it will be recycled, along a path not leading via the reaction zone A (not leading via a dehydrogenation and/or oxydehydrogenation), into the oxidation and/or ammoxidation zone B (as a component of its feed mixture A"). For example, the recycling of the paraffinic recycle hydrocarbon A (as a component of the recycle stream R) can then be effected substantially directly into the oxidation and/or ammoxidation zone B (reaction zone B) (into the feed mixture A").

If at least a part of the components differing from the at least one olefinic hydrocarbon A' and the remaining at least one paraffinic hydrocarbon A is separated from the product mixture A in a (first) separation apparatus (separation zone) at times when the reactor A is operated for the purpose of the dehydrogenation and/or oxydehydrogenation, before said part of said components is used as product mixture A' for feeding the reaction zone B, that portion of the recycle hydrocarbon A (of the recycle stream R) which is not recycled via the reactor A into the reaction zone B is advantageously recycled, in the period in which the reactor A

is not operated for the purpose of the dehydrogenation and/or oxydehydrogenation, into the reaction zone B so that it passes through the (first) separation apparatus (separation zone).

5. At least a part, preferably at least half, more preferably at least 75%, particularly preferably all, of the at least one olefinic hydrocarbon A' required for the feed mixture A" would be obtained, in said period, from a source other than the reactor A and would be fed to the reaction zone B.

10

In the abovementioned case, it is preferred according to the invention to effect the feed of the at least one olefinic hydrocarbon A' originating from a source other than the reactor A in such a way that said olefinic hydrocarbon likewise passes

15 through the (first) separation apparatus.

If the at least one olefinic hydrocarbon A' is propylene and the at least one paraffinic hydrocarbon is propane, for example, commercially available cracker propylene having the following purities is available as another such source:

a) Polymer grade propylene:

- 25 \geq 99.6% by weight of propene,
 \leq 0.4% by weight of propane,
 \leq 300 ppm by weight of ethane and/or methane,
 \leq 5 ppm by weight of C₄-hydrocarbons,
 \leq 1 ppm by weight of acetylene,
 \leq 7 ppm by weight of ethylene,
30 \leq 5 ppm by weight of water,
 \leq 2 ppm by weight of O₂,
 \leq 2 ppm by weight of sulfur-containing compounds
 (calculated as sulfur),
 \leq 1 ppm by weight of chlorine-containing compounds
35 (calculated as chlorine),
 \leq 5 ppm by weight of CO₂,
 \leq 5 ppm by weight of CO,
 \leq 10 ppm by weight of cyclopropane,
 \leq 5 ppm by weight of propadiene and/or propyne,
40 \leq 10 ppm by weight of C₂₅-hydrocarbon and
 \leq 10 ppm by weight of carbonyl-containing compounds
 (calculated as Ni(CO)₄);

b) chemical-grade propylene:

45

- \geq 94% by weight of propene
 \leq 6% by weight of propane,

12

- ≤ 0.2% by weight of methane and/or ethane,
- ≤ 5 ppm by weight of ethylene,
- ≤ 1 ppm by weight of acetylene,
- ≤ 20 ppm by weight of propadiene and/or propyne,
- 5 ≤ 100 ppm by weight of cyclopropane,
- ≤ 50 ppm by weight of butene,
- ≤ 50 ppm by weight of butadiene,
- ≤ 200 ppm by weight of C₄-hydrocarbons,
- ≤ 10 ppm by weight of C₅-hydrocarbons,
- 10 ≤ 2 ppm by weight of sulfur-containing compounds
(calculated as sulfur),
- ≤ 0.1 ppm by weight of sulfides (calculated as H₂S),
- ≤ 1 ppm by weight of chlorine-containing compounds
(calculated as chlorine),
- 15 ≤ 1 ppm by weight of chloride (calculated as Cl[⊖]) and
- ≤ 30 ppm by weight of water.

The composition of the feed mixture A" and hence the operating state of the oxidation and/or ammoxidation zone B and of the working-up zone C can thus be maintained substantially unchanged in the manner described, even during an interruption to the dehydrogenation and/or oxydehydrogenation in the reactor A, without excessively high capital costs.

- 25 In the novel process, the at least one paraffinic hydrocarbon A is preferably ethane, propane, n-butane and/or isobutane. Its purity does not have to meet any particular requirements.

The partial dehydrogenation and/or oxydehydrogenation of the at least one paraffinic hydrocarbon A can be carried out in a manner known per se to a person skilled in the art, as described, for example, in DE-A 19 837 517, DE-A 19 837 519, DE-A 19 837 520, EP-A 117 146, DE-A 3 313 573, US-A 3,161,670, DE-A 10028582, PCT/EP/01/06708, EP-A 328 280, EP-A 193 310, EP-A 372 972 and 35 US-A 4,849,538, in the case of propane. It can be carried out as a homogeneous and/or heterogeneously catalyzed oxydehydrogenation and as a heterogeneously catalyzed dehydrogenation. Usually, it is carried out at elevated temperatures in the gas phase. In a corresponding manner, the partial oxidation and/or ammoxidation 40 of the at least one paraffinic hydrocarbon A can be carried out in a manner known to a person skilled in the art.

Usually, it is likewise carried out in the gas phase as a heterogeneously catalyzed partial oxidation and/or ammoxidation, 45 the catalysts used being solid multimetal oxides. Specific embodiments are also to be found in the prior art referred to

above with regard to carrying out the partial dehydrogenation and/or oxydehydrogenation.

In particular acrolein, acrylic acid, methacrolein, methacrylic acid, maleic anhydride, acrylonitrile, methacrylonitrile, vinyloxirane, propylene oxide and ethylene oxide are of interest as desired products for the novel procedure.

Their separation from the product mixture B can be effected in the working-up zone C, likewise in a manner known per se to a person skilled in the art. Further details in this respect are likewise to be found in the prior art referred to above with regard to carrying out the partial dehydrogenation and/or oxydehydrogenation.

Expediently, substantially only one paraffinic hydrocarbon A is dehydrogenated and/or oxydehydrogenated in the reaction zone A in the novel process. This is possible in particular when a crude paraffinic hydrocarbon A which contains substantially no other paraffinic hydrocarbons is used for this purpose.

Some particular possible embodiments of the novel process are explained below using a novel preparation of acrolein and/or acrylic acid starting from propane by way of example. They are applicable in an analogous manner to the other novel processes stated in this document and can be used in an analogous manner for said processes.

In the case of an oxydehydrogenation of propane, this can be carried out as a homogeneous and/or heterogeneously catalyzed oxydehydrogenation of propane to propene with molecular oxygen in the gas phase. Air, pure molecular oxygen or air enriched in molecular oxygen can be used as a source of the molecular oxygen.

If the reaction zone A is designed as a homogeneous oxydehydrogenation, this can be carried out in principle as described, for example, in US-A 3,798,283, CN-A 1 105 352, Applied Catalysis, 70(2) (1991), 175-187, Catalysis Today 13, (1992), 673-678 and DE-A 19 622 331. An expedient oxygen source is air. The temperature of the homogeneous oxydehydrogenation is expediently chosen to be in the range from 300 to 700°C, preferably from 400 to 600°C, particularly preferably from 400 to 500°C. The operating pressure may be from 0.5 to 100, in particular from 1 to 10, bar. The residence time is usually from 0.1 or 0.5 to 20, preferably from 0.1 or 0.5 to 5, seconds.

The reactor used may be, for example, a tubular reactor or a tube-bundle reactor, for example a countercurrent tubular oven with stack gas as a heating medium or a tube-bundle reactor with salt melt as a heating medium. The propane-to-oxygen ratio in the starting mixture is preferably from 0.5:1 to 40:1, in particular from 1:1 to 6:1, particularly preferably from 2:1 to 5:1. The starting mixture may also comprise further, substantially inert, components, such as water, carbon dioxide, carbon monoxide, nitrogen, noble gases and/or propene, it also being possible for these to be recycled components.

If the propane dehydrogenation is designed as a heterogeneously catalyzed oxydehydrogenation, this can be carried out in principle as described, for example, in US-A 4 788 371, CN-A 1073893, Catalysis Letters 23 (1994), 103-106, W. Zhang, Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao, 14 (1993), 566, Z. Huang, Shiyong Huagong, 21 (1992), 592, WO 97/36849, DE-A 197 53 817, US-A 3 862 256, US-A 3 887 631, DE-A 195 30 454, US-A 4 341 664, J. of Catalysis 167 (1997), 560-569, J. of Catalysis 167 (1997), 550-559, Topics in Catalysis 3 (1996), 265-275, US-A 5 086 032, Catalysis Letters 10 (1991), 181-192, Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996), 14-18, US-A 4 255 284, Applied Catalysis A: General, 100 (1993), 111-130, J. of Catalysis 148 (1994), 56-67, V. Cortés Corberán and S. Vic Bellón (Ed.), New Developments in Selective Oxidation II, 1994, Elsevier Science B.V., pages 305-313, 3rd World Congress on Oxidation Catalysis, R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney and J.E. Lyons (Ed.), 1997, Elsevier Science B.V., page 375 et seq. Air may also be used as the oxygen source. Frequently, however, the oxygen source here comprises at least 90 mol % of molecular oxygen, often at least 95 mol % of oxygen.

The catalysts suitable for the heterogeneously catalyzed oxydehydrogenation are not subject to any particular restrictions. All oxydehydrogenation catalysts which are known in this area to a person skilled in the art and which are capable of oxidizing propane to propene are suitable. In particular, all oxydehydrogenation catalysts stated in the abovementioned publications may be used. Suitable catalysts are, for example, oxydehydrogenation catalysts which comprise MoVNb oxides or vanadyl pyrophosphate, in each case with a promoter. An example of an advantageous oxydehydrogenation catalyst is a catalyst which contains a mixed metal oxide with Mo, V, Te, O and X as substantial components, where X is at least one element selected from niobium, tantalum, tungsten, titanium, aluminum, zirconium, chromium, manganese, iron, ruthenium, cobalt, rhodium, nickel, palladium, platinum, antimony, bismuth, boron, indium and cerium. Particularly suitable oxydehydrogenation catalysts are

15

furthermore the multimetal oxide materials or catalysts A of DE-A-197 53 817, the multimetal oxide materials or catalysts A stated as being preferred in the abovementioned publication being very particularly advantageous. This means that in particular 5. multimetal oxide materials (IV) of the formula IV



where

10

M^1 is Co, Ni, Mg, Zn, Mn and/or Cu,

M^2 is W, V, Te, Nb, P, Cr, Fe, Sb, Ce, Sn and/or La,

15

a is 0.5-1.5,

b is 0-0.5

and

20

x is a number which is determined by the valency and frequency of the elements other than oxygen in (IV),

are suitable as active materials.

25

In principle, suitable active materials (IV) can be prepared in a simple manner by producing, from suitable sources of their elemental constituents, a very intimate, preferably finely divided dry blend having a composition corresponding to their stoichiometry and calcining said dry blend at from 450 to 1000°C. Suitable sources of the elemental constituents of the multimetal oxide active materials (IV) are those compounds which are already oxides and/or those compounds which can be converted into oxides by heating, at least in the presence of oxygen. These are in particular halides, nitrates, formates, oxalates, citrates, acetates, carbonates, ammine complex salts, ammonium salts and/or hydroxides. The thorough mixing of the starting compounds for the preparation of the multimetal oxide materials (IV) can be effected in dry form, for example as finely divided powder, or in wet form, for example using water as a solvent. The multimetal oxide materials (IV) can be used both in powder form and after shaping to give specific catalyst geometries, it being possible for the shaping to be effected before or after the final calcination. Unsupported catalysts may be used. However, the shaping of an active material or precursor material in powder form can also be effected by application to premolded inert catalyst supports. Conventional, porous or nonporous aluminas,

silica, thorium dioxide, zirconium dioxide, silicon carbide or silicates may be used as support material, it being possible for the supports to have a regular or irregular shape.

- 5- For the heterogeneously catalyzed oxydehydrogenation of propane, the reaction temperature is preferably from 200 to 600°C, in particular from 250 to 500°C, particularly preferably from 350 to 440°C. The operating pressure is preferably from 0.5 to 10, in particular from 1 to 10, particularly preferably from 1 to 5, 10 bar. Operating pressures above 1 bar, for example from 1.5 to 10 bar, have proven particularly advantageous. As a rule, the heterogeneously catalyzed oxydehydrogenation of propane is carried out over a fixed catalyst bed. The latter is expediently poured into the tubes of a tube-bundle reactor, as described, for 15 example, in EP-A-0 700 893 and in EP-A-0 700 714 and the literature cited in these publications. The average residence time of the reaction gas mixture in the catalyst bed is expediently from 0.5 to 20 seconds. The ratio of propane to oxygen varies with the desired conversion and the selectivity of 20 the catalyst and is expediently from 0.5:1 to 40:1, in particular from 1:1 to 6:1, particularly preferably from 2:1 to 5:1. As a rule, the propene selectivity decreases with increasing propane conversion. The propane-to-propene reaction is therefore preferably carried out in such a way that relatively low 25 conversions of propane in combination with high selectivities with respect to propene are achieved. The propane conversion is particularly preferably from 5 to 40, frequently from 10 to 30, mol %. Here, the term propane conversion means the proportion of propane fed in which is converted in a single pass. As a rule, 30 the selectivity of the propane formation is from 50 to 98, particularly preferably from 80 to 98, mol %, the term selectivity referring to the number of moles of propene which are produced per mole of propane converted, expressed as a molar percentage.
- 35 As a rule, the starting mixture used in the oxidative propane dehydrogenation contains from 5 to 95 mol % of propane (based on 100 mol % of starting mixture). In addition to propane and oxygen, the starting mixture for the heterogeneously catalyzed 40 oxydehydrogenation may also comprise further, in particular inert, components, such as carbon dioxide, carbon monoxide, nitrogen, noble gases and/or propene. The heterogeneous oxydehydrogenation can also be carried out in the presence of diluents, for example steam.

Any desired reactor sequence which is known to a person skilled in the art can be used for carrying out the homogeneous oxydehydrogenation or the heterogeneously catalyzed oxydehydrogenation of propane. For example, the

- 5 oxydehydrogenation can be carried out in a single reactor or in a cascade of two or more reactors, between which, if required, oxygen is introduced. It is also possible to implement the homogeneous and heterogeneously catalyzed oxydehydrogenation in combination with one another.

10

The product mixture of a propane oxydehydrogenation may contain, for example, the following components as possible constituents: propene, propane, carbon dioxide, carbon monoxide, water, nitrogen, oxygen, ethane, ethene, methane, acrolein, acrylic

- 15 acid, ethylene oxide, butane, acetic acid, formaldehyde, formic acid, propylene oxide and butene. Typically, a product mixture obtained in the propane oxydehydrogenation contains: from 5 to 10 mol % of propene, from 1 to 2 mol % of carbon monoxide, from 1 to 3 mol % of carbon dioxide, from 4 to 10 mol % of water, from 0 to 20 1 mol % of nitrogen, from 0.1 to 0.5 mol % of acrolein, from 0 to 1 mol % of acrylic acid, from 0.05 to 0.2 mol % of acetic acid, from 0.01 to 0.05 mol % of formaldehyde, from 1 to 5 mol % of oxygen, from 0.1 to 1.0 mol % of further abovementioned components and, as the remainder, substantially propane, based in 25 each case on 100 mol % of product mixture.

In general, the propane dehydrogenation in the reaction zone A can also be carried out as a heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation with substantial exclusion of oxygen, as

- 30 described in DE-A 33 13 573, or as follows.

Since the heterogeneously catalyzed dehydrogenation reaction takes place with an increase in volume, the conversion can be increased by reducing the partial pressure of the products. This

- 35 can be achieved in a simple manner, for example by dehydrogenation at reduced pressure and/or by admixing substantially inert diluent gases, for example steam, which is usually an inert gas for the dehydrogenation reaction. Dilution with steam generally results, as a further advantage, in reduced 40 coking of the catalyst used, since the steam reacts with coke formed according to the principle of coal gasification. Moreover, steam can be concomitantly used as diluent gas in the downstream oxidation and/or ammoxidation zone B (also reaction zone B for short in this document). However, steam can also be partly or 45 completely separated from the product mixture A in a simple manner (for example by condensation), which makes it possible to increase the proportion of the diluent gas N_2 when the product gas

mixture A' obtainable is further used in the reaction zone B. Other diluents suitable for the heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation are, for example, CO, methane, ethane, CO₂, nitrogen and noble gases, such as He, Ne and Ar. All diluents mentioned can be concomitantly used either by themselves or in the form of a wide range of mixtures. It is advantageous that said diluents are as a rule also suitable diluents in the reaction zone B. In general, diluents which are inert (i.e. undergo chemical change to an extent of less than 5, preferably less than 3, particularly preferably less than 1, mol %) in the respective stage are preferred. In principle, all dehydrogenation catalysts known in the prior art are suitable for the heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation. They may be divided generally into two groups, i.e. into those which are of an oxidic nature (for example chromium oxide and/or alumina) and into those which consist of at least one, as a rule comparatively noble, metal (for example platinum) deposited on a generally oxidic support.

Inter alia, all dehydrogenation catalysts which are recommended in WO 99/46039, US-A 4 788 371, EP-A-0 705 136, WO 99/29420, US-A 4 220 091, US-A 5 430 220, US-A 5 877 369, EP-A-0 117 146, DE-A 199 37 196, DE-A 199 37 105 and DE-A 199 37 107 can thus be used. In particular, the catalysts according to example 1, example 2, example 3 and example 4 of DE-A 199 37 107 can be used.

These are dehydrogenation catalysts which contain from 10 to 99.9% by weight of zirconium dioxide, from 0 to 60% by weight of alumina, silica and/or titanium dioxide and from 0.1 to 10% by weight of at least one element of the first or second main group, one element of the third subgroup, one element of the eighth subgroup of the Periodic Table of the Elements, lanthanum and/or tin, with the proviso that the sum of the percentage by weight is 100% by weight.

In principle, all reactor types and process variants known in the prior art are suitable for carrying out the heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation. Descriptions of such process variants are contained, for example, in all prior art publications cited in relation to the dehydrogenation catalysts.

A comparatively detailed description of dehydrogenation processes suitable according to the invention is also contained in Catalytica® Studies Division, Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes, Study Number 4192 OD,

1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272
U.S.A.

- Typical of partial heterogeneously catalyzed dehydrogenation of
- 5 propane is that it takes place endothermically. This means that the heat (energy) necessary for establishing the required reaction temperature must be supplied either before the reaction gas starting mixture and/or in the course of the heterogeneously catalyzed dehydrogenation.
- 10 Furthermore, owing to the high reaction temperatures required, it is typical in particular for heterogeneously catalyzed dehydrogenations of propane that small amounts of high-boiling high molecular weight organic compounds, including carbon, are
- 15 formed, which compounds are deposited on the catalyst surface and thus deactivate it. In order to minimize this disadvantageous accompanying phenomenon, the propane-containing reaction mixture to be passed over the catalyst surface for the heterogeneously catalyzed dehydrogenation at elevated temperatures can be diluted
- 20 with steam. Under the resulting conditions, any carbon deposited is partly or completely eliminated according to the principle of coal gasification.
- Another possibility for eliminating deposited carbon compounds is
- 25 to pass an oxygen-containing gas through the dehydrogenation catalyst from time to time at elevated temperatures and thus virtually to burn off the deposited carbon. Substantial suppression of the formation of carbon deposits is, however, also possible by adding molecular hydrogen to the propane to be
- 30 dehydrogenated under heterogeneous catalysis before it is passed over the dehydrogenation catalyst at elevated temperatures.
- Of course, it is also possible to add steam and molecular hydrogen as a mixture to the propane to be dehydrogenated under
- 35 heterogeneous catalysis. An addition of molecular hydrogen for the heterogeneously catalyzed dehydrogenation of propane also reduces the undesired formation of allene and acetylene as byproducts.
- 40 A suitable reactor form for the heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation is a fixed-bed tubular reactor or tube-bundle reactor. This means that the dehydrogenation catalyst is present as a fixed bed in a reaction tube or in a bundle of reaction tubes. The reaction tubes are heated by combustion of a gas, for
- 45 example a hydrocarbon, such as methane, in the space surrounding the reaction tubes. It is advantageous to apply this direct form of catalyst tube heating only to about the first 20 to 30% of the

fixed bed and to heat the remaining bed length to the required reaction temperature by the radiant heat liberated in the course of the combustion. In this way, a virtually isothermal reaction is achievable. Suitable internal diameters of reaction tubes are

5. from about 10 to 15 cm. A typical dehydrogenation tube-bundle reactor comprises from 300 to 1 000 reaction tubes. The temperature in the interior of the reaction tubes is from 300 to 700°C, preferably from 400 to 700°C. The reaction gas starting mixture is advantageously preheated to the reaction temperature

10 before being fed to the tubular reactor. Frequently, the product gas mixture leaves the reaction tube at a temperature which is from 50 to 100°C lower. In the abovementioned procedure, the use of oxidic dehydrogenation catalysts based on chromium oxide and/or alumina is expedient. Frequently, no diluent gas is

15 present and instead substantially pure propane is used as a starting reaction gas. The dehydrogenation catalyst, too, is generally used in undiluted form.

On an industrial scale, a plurality of such tube-bundle reactors

20 (for example three) can be operated in parallel. According to the invention, two of these reactors may be present in the dehydrogenation mode while the catalyst load is being regenerated in a third reactor, without the operation in the reaction zone B suffering.

25 Such a procedure is expedient, for example, in the BASF-Linde propane dehydrogenation process known in the literature. What is important according to the invention, however, is that the use of such a tube-bundle reactor is sufficient.

30 Such a procedure can also be used in the steam active reforming (STAR) process developed by Phillips Petroleum Co. (cf. for example US-A 4 902 849, US-A 4 996 387 and US-A 5 389 342). Promoter-containing platinum on zinc (magnesium) spinel as a

35 support is advantageously used as a dehydrogenation catalyst in the STAR process (cf. for example US-A 5 073 662). In contrast to the BASF Linde propane dehydrogenation process, the propane to be dehydrogenated is diluted with steam in the STAR process. A molar ratio of steam to propane of from 4 to 6 is typical. The

40 operating pressure is frequently from 3 to 8 atm and the reaction temperature is expediently chosen to be from 480 to 620°C. Typical catalyst space velocities with the total reaction gas mixture are from 0.5 to 10 h⁻¹ (LHSV).

45 The heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation can also be effected in a moving bed. For example, the moving catalyst bed can be housed in a radial-flow reactor. The catalyst moves slowly

21

therein from top to bottom while the reaction gas mixture flows radially. This procedure is used, for example, in the UOP Oleflex dehydrogenation process. Since the reactors in this process are operated quasiadiabatically, it is expedient to operate a

5. plurality of reactors connected in series as cascades (typically up to four). This makes it possible to avoid excessively large differences between the temperatures of the reaction gas mixture at the reactor entrance and at the reactor exit (in the case of

10 adiabatic mode of operation, the reaction gas starting mixture acts as a heating medium, on the heat content of which the drop in the reaction temperature is dependent) and nevertheless achieve attractive total conversions.

When the catalyst bed has left the moving bed reactor, it is fed

15 for regeneration and then reused. For example, a spherical dehydrogenation catalyst which substantially comprises platinum on a spherical alumina support can be used as a dehydrogenation catalyst for this process. In the UOP variant, hydrogen is added to the propane to be dehydrogenated, in order to avoid premature

20 catalyst aging. The operating pressure is typically from 2 to 5 atm. The molar hydrogen-to-propane ratio is expediently from 0.1 to 1. The reaction temperatures are preferably from 550 to 650°C and the contact time of the catalyst with reaction gas mixture is chosen to be from about 2 to 6 h⁻¹.

25 In the fixed-bed process described, the catalyst may likewise have a spherical geometry but may also be cylindrical (hollow or solid) or have another geometry.

30 Proceedings de Witt, Petrochem. Review, Houston, Texas, 1992 a, N1, describes the possibility of a heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation in a fluidized bed, in which the propane is not diluted, as a further process variant for the heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation.

35 According to the invention, for example, two fluidized beds can be operated side by side, one of which may be in the regeneration state from time to time without any adverse effects on the overall process. The active material used here is chromium oxide

40 on alumina. The operating pressure is typically from 1 to 1.5 atm and the dehydrogenation temperature is as a rule from 550 to 600°C. The heat required for the dehydrogenation is introduced into the reactor by preheating the dehydrogenation catalyst to the reaction temperature. The operating pressure is usually from

45 1 to 2 atm and the reaction temperature is typically from 550 to

600°C. The above dehydrogenation procedure is also known in the literature as the Snamprogetti-Yarsintez process.

- As an alternative to the procedures described above, the
5. heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation with substantial exclusion of oxygen can also be realized by a process developed by ABB Lummus Crest (cf. Proceedings De Witt, Petrochem. Review, Houston, Texas, 1992, P1).
 - 10 A common aspect of the process described to date for the heterogeneously catalyzed dehydrogenation of propane with substantial exclusion of oxygen is that they are operated at propane conversions of > 30 mol % (as a rule ≤ 60 mol %) (based on a single pass through the reaction zone). What is advantageous
 - 15 according to the invention is that it is sufficient to obtain a propane conversion of from ≥ 5 mol % to ≤ 30 mol % or ≤ 25 mol %. This means that the heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation can also be operated at propane conversions of from 10 to 20 mol % (the conversions relate to a single pass
 - 20 through the reaction zone). This is because, inter alia, the remaining amount of unconverted propane in the downstream reaction zone B acts as inert diluent gas and can subsequently be recycled substantially without loss into the reaction zone.
 - 25 For realizing the abovementioned propane conversions, it is advantageous to carry out the heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation at an operating pressure of from 0.3 to 3 atm. Furthermore, it is advantageous if the propane dehydrogenated under heterogeneous catalysis is diluted with steam. In this way,
 - 30 first the heat capacity of the water enables a part of the effect of the endothermic nature of the dehydrogenation to be compensated and secondly the dilution with steam reduces the partial pressure of starting materials and product, which has an advantageous effect on the equilibrium position of the
 - 35 dehydrogenation. Furthermore, as stated above, the presence of steam has an advantageous effect on the time-on-stream of the dehydrogenation catalyst. If required, molecular hydrogen may also be added as further component. The molar ratio of molecular hydrogen to propane is as a rule ≤ 5 . The molar ratio of steam to
 - 40 propane can accordingly expediently be from 0.1 to 2, advantageously from 0.5 to 1, with a comparatively low propane conversion of from ≥ 0 to 30. What also proves to be advantageous for a procedure having a low propane conversion is that only a comparatively small quantity of heat is consumed in a single
 - 45 reactor pass of the reaction gas and comparatively low reaction

temperatures are sufficient for achieving the conversion in a single reactor pass.

It may therefore be expedient if the propane dehydrogenation with comparatively low propane conversion is carried out (quasi)adiabatically. This means that the reaction gas starting mixture is as a rule first heated to a temperature of from 500 to 700°C (or from 550 to 650°C) (for example by direct firing of the wall surrounding it). Usually, a single adiabatic pass through a catalyst bed is then sufficient to achieve the desired conversion, the reaction gas mixture being cooled by from about 30°C to 200°C (depending on conversion). The presence of steam as a heating medium is advantageous also from the point of view of an adiabatic procedure. The low reaction temperature permits longer times-on-stream of the catalyst bed used.

In principle, the heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation with comparatively low propane conversion, whether carried out adiabatically or isothermally, can be effected both in a fixed-bed reactor and in a moving-bed or fluidized-bed reactor.

It is noteworthy that, in the novel process, particularly in adiabatic operation, a single shaft reactor is sufficient as a fixed-bed reactor through which the reaction gas mixture flows axially and/or radially.

In the simplest case, this is a single closed reaction volume, for example a container whose internal diameter is from 0.1 to 10 m, possibly also from 0.5 to 5 m, and in which the fixed catalyst bed is applied to a support apparatus (for example a grid). The hot, propane-containing reaction gas flows axially through the reaction volume loaded with catalyst and is heat-insulated in adiabatic operation. The catalyst geometry can be both spherical and annular or strand-like. Since in this case the reaction volume can be realized by a very economical apparatus, all catalyst geometries which have a particularly low pressure drop are preferred. These are in particular catalyst geometries which lead to a large cavity volume or are structured, for example monoliths or honeycomb elements. In order to realize a radial flow of the propane-containing reaction gas, the reactor may consist, for example, of two cylindrical grids present in a shell and positioned concentrically one inside the other and the catalyst bed may be arranged in their annular gap. In the adiabatic case, the metal shell would in turn be thermally insulated.

24

The catalysts disclosed in DE-A 199 37 107, especially all those disclosed by way of example, are particularly suitable as a catalyst load for the heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation with comparatively low propane conversion in a
5 single pass.

After prolonged operation, abovementioned catalysts can be regenerated, for example, in a simple manner by first passing air diluted with nitrogen over the catalyst bed at from 300 to 600°C,
10 frequently from 400 to 500°C, in first regeneration stages. The catalyst space velocity with regeneration gas may be, for example, from 50 to 10 000 h⁻¹ and the oxygen content of the regeneration gas may be from 0.5 to 20% by volume.

15 In downstream further regeneration stages under otherwise identical regeneration conditions, air may be used as regeneration gas. It is expedient in terms of application technology if the catalyst is flushed with inert gas (for example N₂) before its regeneration.

20

Thereafter, it is usually advisable to effect regeneration with pure molecular hydrogen or with molecular hydrogen diluted with inert gas (the hydrogen content should be $\geq 1\%$ by volume) under otherwise identical conditions.

25

The heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation with comparatively low propane conversion (≤ 30 mol %) can be operated in all cases at the same catalyst space velocities (relating both to the reaction gas as a whole and to the propane contained
30 therein) as the variants with high propane conversion (> 30 mol %). This space velocity with reaction gas may be, for example, from 100 to 10 000 h⁻¹, frequently from 100 to 3 000 h⁻¹, i.e. often from about 100 to 2 000 h⁻¹.

35 The heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation with comparatively low propane conversion can be realized in a particularly elegant manner in a tray reactor.

This contains, spatially in succession, more than one catalyst
40 bed catalyzing the dehydrogenation. The number of catalyst beds may be from 1 to 20, expediently from 2 to 8, but also from 3 to 6. The catalyst beds are preferably arranged radially or axially one behind the other. It is expedient in terms of application technology if the fixed catalyst bed type is used in such a tray
45 reactor.

25

In the simplest case, the fixed catalyst beds are arranged axially in a shaft reactor or in the annular gaps of cylindrical grids positioned concentrically one inside the other. However, it is also possible to arrange the annular gaps in segments one on top of the other and to pass the gas, after it is passed radially through one segment, into the next segment above or below.

Expediently, the reaction gas mixture is subjected to intermediate heating in the tray reactor on its way from one catalyst bed to the next catalyst bed, for example by passing it over heat exchanger ribs heated with hot gases by passing it through tubes heated with hot combustion gases.

If the tray reactor is otherwise operated adiabatically, it is sufficient for the desired propane conversion (≤ 30 mol %), in particular with the use of the catalysts described in DE-A 199 37 107, in particular those of the exemplary embodiments, if the reaction gas mixture is preheated to a temperature of from 450 to 550°C before being fed into the dehydrogenation reactor and is kept within this temperature range inside the tray reactor. This means that the total propane dehydrogenation should thus be realized at extremely low temperatures, which proves particularly advantageous for the time-on-stream of the fixed catalyst beds between two regenerations.

25

It is even more elegant to carry out the intermediate heating described above by a direct method (autothermal procedure). For this purpose, a limited amount of molecular oxygen is added to the reaction gas mixture before it flows through the first catalyst bed and/or between the downstream catalyst beds. Depending on the dehydrogenation catalyst used, limited combustion of the hydrocarbons contained in the reaction gas mixture, any carbon or carbon-like compounds deposited on the catalyst surface and/or hydrogen formed in the course of the heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation and/or added to the reaction gas mixture is thus effected (it may also be expedient in terms of application technology to introduce into the tray reactor catalyst beds which are loaded with catalyst which specifically (selectively) catalyzes the combustion of hydrogen (and/or of hydrocarbon) (suitable catalysts of this type are, for example, those of US-A 4 788 371, US-A 4 886 928, US-A 5 430 209, US-A 5 530 171, US-A 5 527 979 and US-A 5 563 314; for example, such catalyst beds can be housed in the tray reactor so as to alternate with the beds containing dehydrogenation catalyst). The heat of reaction evolved thus permits virtually isothermal operation of the heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation in a quasiautothermal manner. As the chosen

residence time of the reaction gas in the catalyst bed increases, a propane dehydrogenation with decreasing or substantially constant temperature is possible, which permits particularly long times-on-stream between two regenerations.

5-

As a rule, an oxygen feed as described above should be effected so that the oxygen content of the reaction gas mixture is from 0.5 to 30% by volume, based on the amount of propane and propene contained therein. Suitable oxygen sources are both pure

10 molecular oxygen and oxygen diluted with inert gas, for example CO, CO₂, N₂ or noble gases, in particular air. The resulting combustion gases generally have an additional diluting effect and thus promote the heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation.

15

The isothermal nature of the heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation can be further improved by mounting closed internals (for example annular ones), advantageously but not necessarily evacuated before the introduction, in the spaces

20 between the catalyst beds in the tray reactor. Such internals may also be placed in the respective catalyst bed. These internals contain suitable solids or liquids which evaporate or melt above a specific temperature and thus consume heat and condense and thereby liberate heat where the temperature falls below this

25 temperature.

One possibility of heating the reaction gas starting mixture for the heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation to the reaction temperature required is also to combust a part of the

30 propane and/or H₂ contained therein by means of molecular oxygen (for example, over suitable combustion catalysts having a specific action, for example by simply passing over and/or passing through) and to effect heating to the desired reaction temperature by means of the heat of combustion thus liberated.

35 The resulting combustion products, such as CO₂ and H₂O, and any N₂ accompanying the molecular oxygen required for the combustion advantageously form inert diluent gases.

The product gas mixture A formed in the course of the

40 heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation contains as a rule propane, propene, molecular hydrogen, N₂, H₂O, methane, ethane, ethylene, CO and CO₂. As a rule, it is present at a pressure of from 0.3 to 10 atm and frequently at a temperature of from 400 to 500°C, in advantageous cases from 450 to 500°C.

45

While EP-A 117 146, DE-A 3 313 573 and US-A 3 161 670 recommend using the product gas mixture A formed in the heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation as such for feeding the reaction zone B, DE-A 10028582 recommends separating at least a portion of the hydrogen formed during the heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation from the product gas mixture A before it is further used for feeding the reaction zone B.

This can be effected, for example, by passing the product gas mixture A, if necessary after it has been cooled beforehand in an indirect heat exchanger (expediently, the heat removed is used for heating a feed gas required for the novel process), over a membrane, which as a rule is formed into a tube and is permeable only to molecular hydrogen. Some of the molecular hydrogen separated off in this manner can, if required, be recycled to the heterogeneously catalyzed dehydrogenation of propane or otherwise utilized. In the simplest case, it can be combusted in fuel cells.

Alternatively, hydrogen can be separated off partially or completely also by partial condensation, adsorption and/or rectification (preferably under pressure). The partial or complete separation of the molecular hydrogen from the product gas mixture A can be carried out in the novel process also by selective (e.g. heterogeneously catalyzed) combustion thereof with molecular oxygen. The resulting water of reaction can either be separated off partly or completely or left in the gas mixture, since it is capable of acting as inert diluent gas in the reaction zone B. Catalysts suitable in this respect are disclosed, for example, in US-A 4 788 371, US-A 4 886 928, US-A 5 430 209, US-A 5530171, US-A 5 527 979 and US-A 5 563 314.

The selective combustion of the molecular hydrogen can also be carried out so to speak in situ during the heterogeneously catalyzed dehydrogenation itself, for example by oxidation by means of a reducible metal oxide also added to the dehydrogenation catalyst, as described, for example, in EP-A 832056.

It is expedient according to the invention if at least 10 or at least 25, frequently at least 35 or at least 50, often at least 75, mol % and often the total amount of the molecular hydrogen formed in the course of the heterogeneously catalyzed dehydrogenation is separated off before the remaining product gas mixture A' is used for feeding the reaction zone B. If required, any water present may also be separated (for example condensed) from the product gas mixture A before it is further processed in

the reaction zone B. If necessary, removal of other components of the product gas mixture A which differ from propane and propene can of course also be carried out during the removal of molecular hydrogen.

- 5 A simple possibility for separating off substantially all components of the product gas mixture A which differ from propane and propene comprises bringing the product gas mixture A which has preferably been cooled (preferably to temperatures of from 10
10 to 70°C), for example at from 0.1 to 50 atm and from 0 to 100°C, into contact with a (preferably high-boiling) organic solvent (preferably a hydrophobic one) in which propane and propene are preferably absorbed (for example by simply passing said product gas mixture A through). By subsequent desorption, rectification
15 and/or stripping with a gas inert with respect to the reaction zone B and/or required as a reactant in this reaction zone (e.g. air), the propane and propene in the mixture are recovered in comparatively pure form and used for feeding the reaction zone B. The exit gas of the absorption, which contains the molecular
20 hydrogen can, for example, be subjected to a membrane separation again and then, if required, the hydrogen separated off can be concomitantly used in the heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation.
- 25 In particular, the removal described above is an excellent basis for eliminating the necessity of using pure propane for the heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation. Rather, the propane used may contain up to 50% by volume of other gases, e.g. ethane, methane, ethylene, butanes, butenes, acetylene, H₂S, SO₂,
30 pentanes, etc., since, after all, the major part of these byproducts is simultaneously separated off in the course of the separation step described. As an alternative to the described separation step by means of absorption, a pressure swing adsorption would also be possible. Expediently, the crude propane
35 to be used contains at least 60, advantageously at least 70, preferably at least 80, particularly preferably at least 90, very particularly preferably at least 95, % by volume of propane. In particular, a mixture of propane, propene and recycle gas originating from the oxidation stage can also be used for the
40 heterogeneously catalyzed propane dehydrogenation.

- Suitable absorbents for the separation described above are in principle all absorbents which are capable of absorbing propane and propene. The absorbent is preferably an organic solvent which
45 is preferably hydrophobic and/or high-boiling. This solvent advantageously has a boiling point (at an atmospheric pressure of 1 atm) of at least 120°C, preferably at least 180°C, especially

from 200 to 350°C, in particular from 250 to 300°C, particularly preferably from 260 to 290°C. The flashpoint (at an atmospheric pressure of 1 atm) is expediently above 110°C. In general, suitable absorbents are relatively nonpolar organic solvents, for example aliphatic hydrocarbons which preferably contain no externally acting polar group, but also aromatic hydrocarbons. In general, it is desirable for the absorbent to have a very high boiling point in combination with very high propane and propene solubilities. Examples of absorbents are aliphatic hydrocarbons, for example C₈-C₂₀-alkanes or C₈-C₂₀-alkenes, and aromatic hydrocarbons, for example middle oil fractions from paraffin distillation or ethers having bulky groups on the oxygen atom, and mixtures thereof, it being possible for a polar solvent, for example the 1,2-dimethyl phthalate disclosed in DE-A 43 08 087, to be added to said absorbents. Also suitable are esters of benzoic acid and phthalic acid with straight-chain alkanols of 1 to 8 carbon atoms, such as n-butyl benzoate, methyl benzoate, ethyl benzoate, dimethyl phthalate and diethyl phthalate, and heat transfer oils, such as biphenyl, diphenyl ether and mixtures of biphenyl and diphenyl ether or their chlorine derivatives and triarylalkenes, for example 4-methyl-4'-benzyldiphenylmethane and its isomers 2-methyl-2'-benzyldiphenylmethane, 2-methyl-4'-benzyldiphenylmethane and 4-methyl-2'-benzyldiphenylmethane and mixtures of such isomers. A suitable absorbent is a solvent mixture comprising biphenyl and diphenyl ether, preferably in the azeotropic composition, in particular comprising about 25% by weight of biphenyl and about 75% by weight of diphenyl ether, for example the commercially available diphyl. Frequently, this solvent mixture contains an added solvent such as dimethyl phthalate in an amount of from 0.1 to 25% by weight, based on the total solvent mixture. Other particularly suitable absorbents are octanes, nonanes, decanes, undecanes, dodecanes, tridecanes, tetradecanes, pentadecanes, hexadecanes, heptadecanes and octadecanes, tetradecanes having proven particularly suitable. It is advantageous if the absorbent used has the abovementioned boiling point on the one hand but at the same time does not have too high a molecular weight on the other hand. The molecular weight of the absorbent is advantageously 300 g/mol. The liquid paraffins of 8 to 6 carbon atoms which are described in DE-A 33 13 573 are also suitable. Examples of suitable commercial products are products sold by Haltermann, such as Halpasols i, such as Halpasol 250/340 i and Halpasol 250/275 i, and printing ink oils under the names PKWF and Printosol.

- No particular restrictions are applicable when carrying out the absorption. All methods and conditions customary for a person skilled in the art may be used. Preferably, the gas mixture is brought into contact with the absorbent at from 1 to 50, preferably from 2 to 20, particularly preferably from 5 to 10, bar and from 0 to 100°C, in particular from 30 to 50°C. The absorption can be effected both in columns and in quench apparatuses. The cocurrent or countercurrent method may be employed. Suitable absorption columns are, for example, tray columns (having bubble trays and/or sieve trays), columns containing structured packings (for example sheet metal packings having a specific surface area of from 100 to 500 m²/m³, for example Mellapak® 250 Y) and packed columns (for example filled with Raschig packings). However, trickle and spray towers, graphite block absorbers, surface absorbers, such as thick-film and wetted-wall absorbers, and plate scrubbers, cross-film scrubbers and rotary scrubbers may also be used. It may also be advantageous to allow the absorption to take place in a bubble column with or without internals.
- 20 The separation of the propane and propene from the absorbent can be effected by stripping, flash evaporation (flashing) and/or distillation.
- 25 The separation of the propane and propene from the absorbent is preferably effected by stripping and/or desorption. The desorption can be carried out in a conventional manner by a pressure and/or temperature change, preferably at from 0.1 to 10, in particular from 1 to 5, particularly preferably from 1 to 3, bar and from 0 to 200°C, in particular from 20 to 100°C, particularly preferably from 30 to 50°C. A gas suitable for the stripping is, for example, steam, but oxygen/nitrogen mixtures are particularly preferred, for example air. With the use of air or oxygen/nitrogen mixtures in which the oxygen content is more than 10% by volume, it may be expedient to add, before or during the stripping process, a gas which reduces the explosion range. Gases having a specific heat capacity of >29 J/mol·K at 20°C, for example methane, ethane, propane, propene, butane, pentane, hexane, benzene, methanol, ethanol and ammonia, carbon dioxide and water, are particularly suitable for this purpose. Bubble columns with and without internals are also particularly suitable for the stripping.
- 45 The separation of the propane and propene from the absorbent can also be effected by means of a distillation, it being possible to use the columns familiar to a person skilled in the art and containing stacked packings, dumped packings or corresponding

internals. Preferred conditions during the distillation are a pressure from 0.01 to 5, in particular from 0.1 to 4, particularly preferably from 1 to 3, bar and a temperature (in the bottom) of from 50 to 300°C, in particular from 150 to 250°C.

5-

Before it is used for feeding the reaction zone B, a product gas mixture A' obtained by stripping from the absorbent can be fed to a further process stage in order, for example, to reduce the losses of concomitantly stripped absorbent and thus

10 simultaneously to protect the reaction zone B from absorbent.

Such a removal of the absorbent can be effected by all process steps known to a person skilled in the art. An embodiment for such a removal which is preferred in the novel process is, for example, quenching of the exit stream from the stripping

15 apparatus with water. In this case, the absorbent is washed out of this laden exit stream with water. This scrubbing or the quenching can be effected, for example, at the top of a desorption column over a liquid collecting tray by spraying water in the opposite direction or in a separate apparatus.

20

To support the separation effect, internals which enlarge the quench surface, as known to a person skilled in the art from rectifications, absorptions and desorptions, can be installed in the quench space.

25

Water is a preferred scrubbing agent in that it usually presents no problems in the downstream reaction zone B. After the water has washed the absorbent out of the exit stream laden with propane and propene, the water/absorbent mixture can be fed to a

30 phase separation D and the treated exit stream can be fed as a product gas mixture A' to the reaction zone B.

Both the absorbent stripped C₃-free and the absorbent recovered in the phase separation can be reused for the absorption purpose.

35

The product gas mixture A or the product gas mixture A' produced therefrom can then be used in a manner known per se for feeding a heterogeneously catalyzed gas-phase oxidation of propene to acrolein and/or acrylic acid with a feed gas mixture A". Pure

40 molecular oxygen, air or air enriched in oxygen may be added as an oxidizing agent.

In the novel process, the composition of the feed gas mixture A" is frequently adjusted with the concomitant use of the product

45 gas mixture A' in such a way that it complies with the following molar ratios:

propane : propene : N₂ : O₂ : H₂O : others
= 0.5 to 20 : 1 : 0.1 to 40 : 0.1 to 10 : 0 to 20 : 0 to 1.

According to the invention, the abovementioned molar ratios are
5- advantageously

= 2 to 10 : 1 : 0.5 to 20 : 0.5 to 5 : 0.01 to 10 : 0 to 1.

According to the invention, it is also advantageous if the
abovementioned molar ratios are

10 = 3 to 6 : 1 : 1 to 10 : 1 to 3 : 0.1 to 2 : 0 to 0.5.

In principle, the heterogeneously catalyzed gas-phase partial
oxidation of propylene to acrylic acid with molecular oxygen
takes place in two steps in succession along the reaction
15 coordinate, of which the first step leads to acrolein and the
second one from acrolein to acrylic acid.

This reaction sequence in two steps in succession with respect to
time opens up, in a manner known per se, the possibility of
20 designing the reaction zone B in the novel process in two
oxidation zones arranged in series, it being possible for the
oxidic catalyst to be used to be optimized in each of the two
oxidation zones. Thus, as a rule, a catalyst based on multimetal
oxides containing the element combination Mo-Bi-Fe is preferred
25 for the first oxidation zone (propylene → acrolein), while
catalysts based on multimetal oxides containing the element
combination Mo-V are usually preferred for the second oxidation
zone (acrolein → acrylic acid).

30 Corresponding multimetal oxide catalysts for the two oxidation
zones have been widely described in the past and are well known
to a person skilled in the art. For example, EP-A 253 409 refers
on page 5 to corresponding US patents.

35 Advantageous catalysts for the two oxidation zones are disclosed
in DE-A 4 431 957 and DE-A 4431949. This applies in particular to
those of the formula I in the abovementioned two publications. As
a rule, the product mixture from the first oxidation zone is
transferred to the second oxidation zone without intermediate
40 treatment.

The two oxidation zones are therefore realized in the simplest
manner by using a tube-bundle reactor within which catalyst load
changes correspondingly along the individual catalyst tubes at
45 the end of the first reaction step (such propylene partial
oxidations suitable according to the invention as reaction zone B
are described, for example, in EP-A 911313, EP-A 979813,

EP-A 990636 and DE-A 2830765). If required, the catalyst load in the catalyst tubes can be interrupted by an inert bed.

However, the two oxidation zones are preferably realized in the form of two tube-bundle systems connected in series. These may be present in a reactor, the transition from one tube bundle to the other tube bundle being formed by a bed of inert material not housed in the catalyst tube (and expediently accessible). While a heating medium generally flows around the catalyst tubes, said heating medium does not reach an inert bed installed as described above. The two catalyst tube bundles are therefore advantageously housed in reactors spatially separated from one another. As a rule, an intermediate condenser is present between the two tube-bundle reactors in order to produce any acrolein postcombustion in the product gas mixture which leaves the first oxidation stage. Instead of tube-bundle reactors, plate-type heat exchanger reactors having brine cooling and/or evaporative cooling, as described, for example, in DE-A 19 929 487 and DE-A 19 952 964, can also be used.

The reaction temperature in the first oxidation zone is as a rule from 300 to 450°C, preferably from 320 to 390°C. The reaction temperature in the second oxidation zone is as a rule from 200 to 300°C, frequently from 220 to 290°C. The reaction pressure in both oxidation zones is expediently from 0.5 to 5, advantageously from 1 to 3, atm. The loading (l(S.T.P.)/l·h) of the oxidation catalysts with reaction gas is frequently from 1 500 to 2 500 h⁻¹ or up to 4 000 h⁻¹ in both oxidation zones. The propene loading may be from 100 to 200 l(S.T.P.)/l·h or more.

In principle, the two oxidation zones in the novel process can be designed as described, for example, in DE-A 19 837 517, DE-A 19 910 506, DE-A 19 910 508 and DE-A 19 837 519. Usually, the external heating in the two oxidation zones, optionally in multizone reactor systems, is adapted in a manner known per se to the specific composition of the reaction gas mixture and to the catalyst load.

The total amount of molecular oxygen necessary as an oxidizing agent for the reaction zone B required according to the invention can be added in its total amount to the feed gas mixture of the reaction zone B beforehand. However, it is of course also possible to add oxygen after the first oxidation zone.

A molar propylene : molecular oxygen ratio of from 1 : 1 to 1 : 3, frequently from 1 : 1.5 to 1 : 2, is preferably established in the first oxidation zone. Similar numerical values suitable for

the molar acrolein : molecular oxygen ratio in the second oxidation zone (from 1 : 0.5 to 1 : 1.5 would be preferred).

In both oxidation zones, an excess of molecular oxygen generally has an advantageous effect on the kinetics of the gas-phase oxidation. In contrast to the conditions in the reaction zone A to be used according to the invention, the thermodynamic conditions are substantially not influenced by the molar ratio of reactants since the heterogeneously catalyzed gas-phase partial oxidation of propylene to acrylic acid takes place under kinetic control. For example, in the first oxidation zone, the propylene can in principle also be initially taken in a molar excess relative to the molecular oxygen. In this case, the excess propylene actually plays the role of a diluent gas.

In principle, however, the heterogeneously catalyzed gas-phase partial oxidation of propylene to acrylic acid can also be realized in a single oxidation zone. In this case, both reaction steps are carried out in an oxidation reactor which is loaded with a catalyst capable of catalyzing the reaction in both reaction steps. Of course, the catalyst load within the oxidation zone may also change continuously or abruptly along the reaction coordinate. In an embodiment of the reaction zone B to be used according to the invention and in the form of two oxidation zones connected in series, carbon dioxide and steam contained in the product gas mixture which leaves the first oxidation zone and formed as byproduct in the first oxidation zone can of course, if required, be separated partly or completely from said product gas mixture before it is passed further into the second oxidation zone. According to the invention, a procedure which does not require such a separation is preferably chosen.

Both pure molecular oxygen and molecular oxygen diluted with inert gas, such as CO₂, CO, noble gases, N₂ and/or saturated hydrocarbons, are suitable as the source of the molecular oxygen which is required in the reaction zone B and mixed with the product gas mixture A or A' before it is used for feeding the reaction zone B.

Expediently, air is used as an oxygen source at least for covering a part of the molecular oxygen demands.

In the novel process, the product gas mixture A' advantageously comprises substantially only propane and propylene (the amount of components differing therefrom is expediently $\leq 5\%$ by volume or $\leq 2\%$ by volume) and the source of molecular oxygen used for the downstream reaction zone B comprises exclusively air, which as a

rule is compressed (typically 2-3 bar) and heated (typically 130°C - 180°C) before being added.

By metering cold air into the hot product gas mixture A', cooling
5- of the product gas mixture A' can also be effected in a direct manner in the novel process.

If acrolein is the desired product, the second oxidation zone is expediently no longer used in the reaction zone B.

10

The product gas mixture B leaving the reaction zone B to be used according to the invention is as a rule composed substantially of the desired product acrolein or acrylic acid or a mixture thereof with acrolein, unconverted molecular oxygen, propane, unconverted

15 propene, molecular nitrogen, steam formed as a byproduct and/or present as diluent gas, carbon oxides formed as byproduct and/or present as diluent gas, and small amounts of lower aldehydes, lower alkanecarboxylic acids (e.g. acetic acid, formic acid and propionic acid) and maleic anhydride, benzaldehyde, hydrocarbons
20 and other inert diluent gases.

The desired product can be isolated from the product gas mixture B in a manner known per se (for example by partial condensation of the acrylic acid or by absorption of acrylic acid in water or
25 in a high-boiling hydrophobic organic solvent or by absorption of acrolein in water or in aqueous solutions of lower carboxylic acids and subsequent working-up of the absorbates; alternatively, the product gas mixture B can also be subjected to fractional condensation; cf. for example EP-A 117146, DE-A 4308087,
30 DE-A 4335172, DE-A 4436243, DE-A 19 924 532 and DE-A 19 924 533).

Unconverted propylene and/or acrolein are, if required, also separated off and are recycled to the reaction zone B.

35 Otherwise, those major components remaining after isolation of the desired product which differ from acrylic acid and acrolein can, depending on requirements and on dehydrogenation catalyst used, each be separated off by themselves and/or recycled with the propane as recycle gas (recycle stream) into the reaction
40 zone A in order to influence the conversion in the dehydrogenation reaction there, as described. However, the unconverted propane can of course also be recycled as a mixture with the unconverted propylene (as recycle stream) into the reaction zone A. When the novel process is carried out
45 continuously, a continuous conversion of propane in acrylic acid (acrolein) thus takes place.

The separation of propane and propene from the residual gas remaining after isolation of the desired product (said residual gas contains, as a rule, O_2 , CO , CO_2 , H_2O , N_2 , noble gases and other lower aldehydes, lower alkanecarboxylic acids (e.g. acetic acid, formic acid and propionic acid) and maleic anhydride, benzaldehyde and hydrocarbons) can be effected, as described above, by absorption with subsequent desorption and/or stripping (and reuse of the absorbent) in a high-boiling hydrophobic organic solvent. Further possibilities for separation are

10 adsorption, rectification and partial condensation.

With the use of dehydrogenation catalysts which are sensitive to oxygen or oxygen-containing compounds, these oxygenates are separated from the recycle gas before the recycle gas is recycled

15 into the stage A. Such a separation of oxygen may also be expedient for avoiding oxidation of the propane in the dehydrogenation stage A. The dehydrogenation catalysts of DE-A 19 937 107 are not sensitive to oxygenates (in particular those according to examples 1 to 4 of the DE-A).

20 Another possibility for separation is fractional distillation, as likewise mentioned above. A fractional distillation under superatmospheric pressure at low temperatures is preferably carried out. The pressure to be used is, for example, from 10 to

25 100 bar. The rectification columns used may be columns containing dumped packings, tray columns or columns containing stacked packings. Suitable tray columns are those having dual-flow trays, bubble trays or valve trays. The reflux ratio may be, for example, from 1 to 10. Other possibilities for separation are,

30 for example, extraction under pressure, pressure swing adsorption, scrubbing under pressure and partial condensation.

According to the invention, it is of course also possible to recycle the total amount of residual gas (as a recycle stream)

35 into the reaction zone A, for example when a removal of secondary components is integrated downstream of the reaction zone A. In this case, the outlet for gas components other than propane, propene and molecular oxygen may be present exclusively between the product gas mixture A and the product gas mixture A'.

40 Of course, a further outlet can be set up downstream of the isolation of desired product. If the recycle gas recycled into the propane dehydrogenation contains carbon monoxide, this can be combusted catalytically to give CO_2 before being supplemented with

45 fresh propane. The heat of reaction liberated can be used for heating to the dehydrogenation temperature.

A catalytic postcombustion of CO contained in the residual gas to give CO₂ may also be advisable when separation of oxides of carbon from the residual gas before it is recycled as recycle gas into the propane dehydrogenation is desired, since CO₂ is comparatively
5. simple to separate off (for example by scrubbing with the basic liquid).

It is also possible to adopt a procedure in which a part of the residual gas is recycled unchanged into the propane
10 dehydrogenation and propane and propene as a mixture is separated off only from the remaining part and likewise recycled into the propane dehydrogenation and/or into the reaction zone B. In the latter case, the remaining part of the residual gas is expediently combined with the product gas mixture A or A'.

15 In a fractional distillation of the residual gas, the operating line can be positioned, for example, so that substantially all those components whose boiling point is lower than the boiling point of propene can be separated off and taken off at the top of
20 the column in that part of the rectification column which has an ascending stream. These components would primarily be the oxides of carbon CO and CO₂ and unconverted oxygen and ethylene, and methane and N₂.

25 It should be once again stated that it is essential to the invention that the propane-containing residual gas recycled into the reaction zone A during normal operation is recycled at least partly (preferably completely in the case of a single reactor A) by a route other than via the reaction zone A into the reaction
30 zone B during a nonoperating phase in the reaction zone A and at the same time the loss of propene is at least partly or preferably completely supplemented from another source.

Both this supplementation and the recycling are preferably
35 carried out in this case so that, where a separation apparatus is integrated downstream of the reaction zone A during normal operation, this supplementation and this recycling also have to pass through this separation apparatus during this nonoperating phase. Of course, both this supplementation and this recycling
40 can also be carried out behind the separation apparatus.

In the case of the preparation of acrylic acid from propane, the novel process is frequently carried out in such a way that, in the product gas mixture B, at least 70, preferably at least
45 85, mol % of the total amount of molecular oxygen fed in in the various reaction zones has been reacted.

Preferably, the molar ratio acrolein : molecular oxygen : steam : propane : molecular nitrogen : other diluent gases is 1 : 0.5 to 1.5 : 0.1 to 2 : 0.5 to 6 : 1 to 10 : 0 to 5 in the second oxidation zone of the reaction zone B.

5.

It is advantageous if multimetal oxide catalysts which correspond to those of the formula I or II or III from DE-A 19 910 506 are used in the first oxidation zone of the reaction zone B and if multimetal oxide catalysts which correspond to those of the

10 formula I or I' or II from DE-A 19 910 508 are used in the second oxidation zone of the reaction zone B.

Catalyst geometries suitable according to the invention for the first and second oxidation zones are those which are recommended

15 in DE-A 19 910 506 and in DE-A 19 910 508, respectively.

Furthermore, the tube-bundle reactors recommended for the reaction zone B may be operated both cocurrently and countercurrently with regard to the flow of reaction gas and

20 heating medium (e.g. salt bath). Cross-flows can of course also be superposed. It is particularly advantageous if the heating medium is fed in a meander-like manner around the catalyst tube, which feed, considered over the reactor, may in turn be cocurrent or countercurrent to the reaction gas mixture.

25

As a rule, reactors having passivated inner surfaces are used for the reaction zone A. The passivation can be effected, for example, by applying sintered alumina to the inner surface prior to the dehydrogenation.

30 It can however also be effected in situ by adding small amounts of passivating assistants (e.g. sulfides) to the reaction gas mixture.

The novel process is preferred when a product mixture A' which

35 comprises substantially only at least one paraffinic hydrocarbon A and at least one paraffinic hydrocarbon A' is used. Of course, a purge stream may also be used for separating off secondary components in the novel process.

40 Examples

Figure 1 attached to this document schematically shows a novel procedure in normal operation. The reaction zone A should comprise only one reactor A.

45

Figure 2 attached to this document shows a novel nonoperating phase associated with figure 1. There, the numerals represent the following:

- 5. 1 = fresh paraffinic hydrocarbon A and, if required, other starting materials used for the dehydrogenation and/or oxydehydrogenation;
- 2 = reaction zone A (for oxydehydrogenation and/or dehydrogenation);
- 10 3 = product gas mixture A, containing paraffinic hydrocarbon A and olefinic hydrocarbon A';
- 15 4 = any concomitantly used separation zone for separating off secondary components other than paraffinic hydrocarbon A and olefinic hydrocarbon A';
- 5 = any secondary components separated off in the separation zone 4;
- 20 6 = either the product mixture A or production mixture A', depending on the use of 4;
- 25 16 = feed mixture of reaction zone B;
- 15 = starting materials (e.g. molecular oxygen) required in addition to the product mixture A or product mixture A' for the preparation of 16;
- 30 7 = reaction zone B;
- 8 = product mixture B;
- 35 9 = isolation of desired product from product mixture B;
- 10 = desired product;
- 11 = residual mixture containing paraffinic hydrocarbon A;
- 40 12 = any separation apparatus used for secondary components other than paraffinic hydrocarbon A;
- 13 = any byproducts separated off;
- 45 14 = recycle stream containing paraffinic hydrocarbon A;

17= olefinic hydrocarbon A' originating from a source other than reaction zone A.

Figure 3 attached to this document schematically shows a novel procedure in normal operation. The reaction zone A should comprise more than one reactor A.

Figure 4 attached to this document shows a novel nonoperating phase associated with figure 3. Identical numerals have the same meaning as in figures 1 and 2. Otherwise, the following numerals represent:

1'= a smaller amount of fresh paraffinic hydrocarbon A corresponding to the nonoperating part in the reaction zone A and of any other starting materials used for the dehydrogenation and/or oxydehydrogenation;

3'= reduced amount of product gas mixture A, containing paraffinic hydrocarbon A and olefinic hydrocarbon A';

17= olefinic hydrocarbon A' originating from a source other than reaction zone A and compensating the reduced production in 2;

14'= amount of recycle stream containing paraffinic hydrocarbon A, which amount is reduced according to the nonoperating part in 2;

14"= the part of the recycle stream containing the paraffinic hydrocarbon A and corresponding to the nonoperating part in 2 (14'+14" ≈ 14).

35

40

45

Claims:-

1. A process for the preparation of partial oxidation products
5. and/or partial ammoxidation products of at least one olefinic hydrocarbon A', in which
 - 10 A) in a first reaction zone A, at least one paraffinic hydrocarbon A is subjected to a partial dehydrogenation and/or oxydehydrogenation with formation of a product mixture A which contains an unconverted amount of at least one paraffinic hydrocarbon A and at least one olefinic hydrocarbon A' formed by the partial dehydrogenation and/or oxydehydrogenation,
15 B) a portion or the total amount of the components contained in the product mixture A and differing from the at least one paraffinic hydrocarbon A and the at least one olefinic hydrocarbon A' is separated from said product mixture A, if required in a separation zone, to give a product mixture A', and either the product mixture A or the product mixture A' is used for feeding an oxidation and/or ammoxidation zone B and, in the oxidation and/or ammoxidation zone B, at least the at least one olefinic hydrocarbon A' is subjected to a partial oxidation and/or ammoxidation with formation of a product mixture B which contains, as desired product, at least one partial oxidation and/or ammoxidation product B of the at least one olefinic hydrocarbon A',
20 C) the desired product is separated from the product mixture B in a working-up zone C and at least a portion of the unconverted at least one paraffinic hydrocarbon A contained in the product mixture B is recycled as paraffinic recycle hydrocarbon A into the reaction zone A and
25 D) from time to time, in a nonoperating phase, at least a part of the reaction zone A is not operated for the purpose of the partial dehydrogenation and/or oxydehydrogenation of the at least one paraffinic hydrocarbon A, wherein, during the nonoperating phase of the at least one part of the reaction zone A, the oxidation and/or ammoxidation zone B is further operated and that production loss of the at least one olefinic hydrocarbon A' which is associated with the nonoperating phase is at least partly compensated by feeding at least
30
35
40
45

- one olefinic hydrocarbon A' originating from a source other than the reaction zone A and, if required, one or more paraffinic hydrocarbons A originating from a source other than the reaction zone A to the oxidation and/or ammoxidation zone B and then recycling at least a portion of the at least one paraffinic hydrocarbon A present in the product mixture B of the oxidation and/or ammoxidation zone B, as paraffinic recycle hydrocarbon A, not via the reaction zone A, into the oxidation and/or ammoxidation zone B.
2. A process as claimed in claim 1, wherein the reaction zone A comprises only one reactor A for the partial dehydrogenation and/or oxydehydrogenation.
3. A process as claimed in claim 2, wherein the at least one paraffinic hydrocarbon A is subjected to a heterogeneously catalyzed partial dehydrogenation in the one reaction A.
4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the at least one paraffinic hydrocarbon A is propane and the at least one olefinic hydrocarbon A' is propylene.
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, wherein at least a portion of the components contained in the product mixture A and differing from the at least one paraffinic hydrocarbon A and the at least one olefinic hydrocarbon A' contained therein is separated from said product mixture A in a separation zone to give a product mixture A'.
6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein substantially the total amount of the components contained in the product mixture A and differing from the at least one paraffinic hydrocarbon A and the at least one olefinic hydrocarbon A' contained therein is separated from said product mixture A in a separation zone to give a product mixture A'.
7. A process as claimed in claim 5 or 6, wherein the olefinic hydrocarbon A' originating from a source other than the reaction zone A is fed to the oxidation and/or ammoxidation zone B in such a way that it also passes through the separation zone.
8. A process as claimed in claim 7, wherein the at least one portion of the at least one paraffinic hydrocarbon A present in the product mixture B of the oxidation and/or ammoxidation

zone B is recycled to the oxidation and/or ammoxidation zone B, with exclusion of the reaction zone A, in such a way that it also passes through the separation zone.

- 5.9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, wherein the olefinic hydrocarbon A' originating from a source other than the reaction zone A is chemical grade and/or polymer grade propylene.
- 10 10. A process as claimed in any of claims 1 to 9, which is a process for the preparation of acrolein and/or acrylic acid.

15

20

25

30

35

40

45

Preparation of partial oxidation products and/or partial ammoxidation products of at least one olefinic hydrocarbon

5. Abstract

Partial oxidation products and/or ammoxidation products of an olefinic hydrocarbon A' are prepared by a process in which said olefinic hydrocarbon is produced during normal operation by
10 partial dehydrogenation and/or oxydehydrogenation of hydrocarbon A and fed in from another source during partial or complete nonoperation of the dehydrogenation and/or oxydehydrogenation.

15

20

25

30

35

40

45

Figure 1

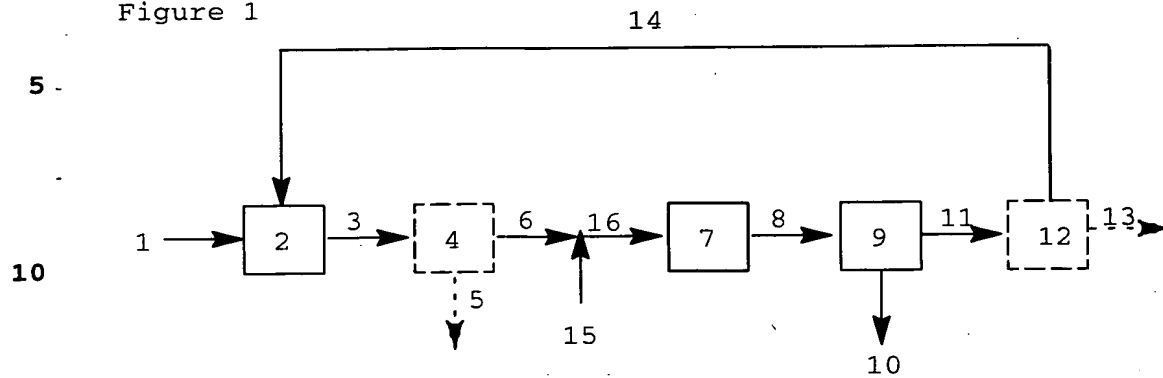


Figure 2

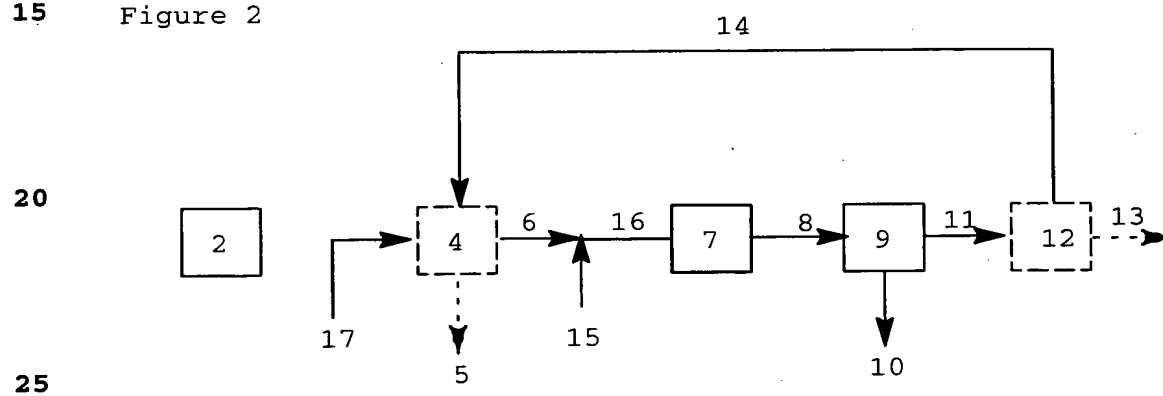


Figure 3

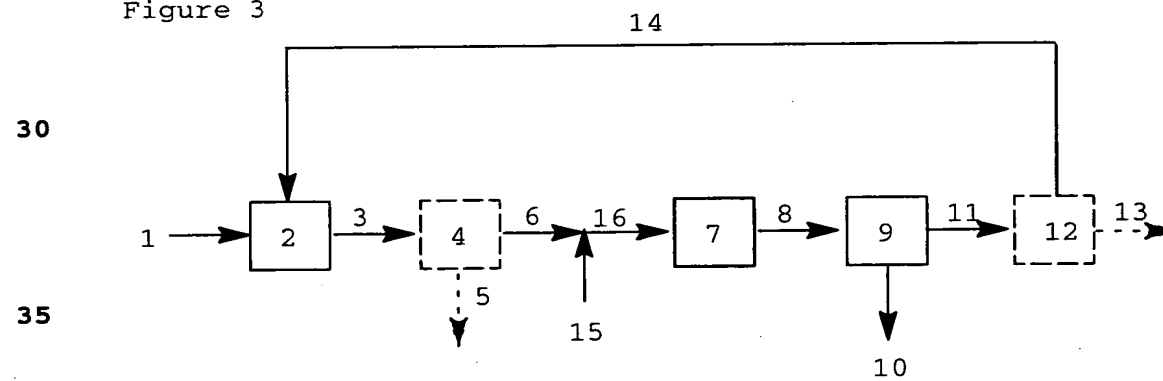


Figure 4

